

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, кад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 126, № 4

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

	Стр.
Б. В. Боярский. Задача Римана — Гильберта для голоморфного вектора . . .	695
Д. Ф. Давиденко. К вопросу о численном определении функции тока Стокса . .	699
П. И. Лизоркин. Граничные свойства некоторого класса функций . . . . .	703
А. Дж. Ловатор (A. J. Lohwater). О теоремах Гросса и Иверсена . . . . .	707
А. А. Мальцев. Теорема двойственности для незамкнутых множеств в многообразиях . . . . .	709
Р. Ф. Матвеев. О регулярности многомерных стационарных случайных процессов с дискретным временем . . . . .	713
В. Пономарев. Об открытых отображениях нормальных пространств . . .	716
А. С. Шварц. О роде расслоенного пространства . . . . .	719
А. В. Штраус. О теореме умножения характеристических функций линейных операторов . . . . .	723

#### МЕХАНИКА

И. С. Герасимов. Об асимптотическом интегрировании дифференциального уравнения одной автомодельной динамической задачи . . . . .	727
В. Я. Шкадов. Об интегрировании уравнений пограничного слоя . . . . .	730

#### ГИДРОМЕХАНИКА

Г. А. Любимов. Стационарное обтекание угла потоком бесконечно проводящего газа . . . . .	733
--	-----

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. А. Вакуленко. Термодинамическое исследование связей между напряжениями и деформациями в изотропных упруго-пластических средах . . . . .	736
И. И. Ворovich и Ю. П. Красовский. О методе упругих решений . . . . .	740

#### ФИЗИКА

Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль и Ю. Ф. Копелев. Тонкая структура рентгеновских $K$ -спектров поглощения титана в титанатах системы $BaO-TiO_2$ и ее связь с характером поляризации атомов в сегнетоэлектрических кристаллах . . . . .	744
---	-----

	Стр.
И. И. Ольховский. О методе моментных приближений в обобщенной гидродинамике . . . . .	748
М. Г. Петрашку и А. К. Михул. Деление ядер $\text{Th}^{232}$ отрицательными $\mu$ - и $\pi$ -мезонами . . . . .	752
В. Г. Соловьев. Уравнение для волновой функции системы $N$ частиц в задаче многих тел . . . . .	755
<b>ГЕОФИЗИКА</b>	
Ю. В. Ризниченко. О рассеянных отраженно-преломленных сейсмических волнах . . . . .	759
А. С. Ставровский. Распространение волн на границе упругого полупространства, вызываемых волнами жидкости в бассейне со скачкообразно меняющейся глубиной . . . . .	763
П. А. Шумский. Плотность ледникового льда . . . . .	767
<b>ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА</b>	
Е. М. Савицкий, В. В. Барон и К. Н. Иванова. Диаграмма рекристаллизации ниобия . . . . .	771
<b>ХИМИЯ</b>	
А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, Н. С. Гарифьянов и Б. М. Козырев. О парамагнитном резонансе $\alpha, \alpha$ -дефенил- $\beta$ -пикрилгидразила, полученного из различных растворителей . . . . .	774
С. Т. Безверхова и Д. В. Сокольский. Гидрирование фурилового спирта на скелетном никелевом катализаторе . . . . .	777
М. Е. Вольпин и Д. Н. Курсанов. Действие перекиси водорода на соли тропилия. Новая реакция сужения семичленного цикла . . . . .	780
А. В. Зимин, С. В. Чурмантеев, А. В. Губанова и А. Д. Верина. Одновременное определение C, H, F и Cl в галонированных углеводородах методом микроанализа . . . . .	784
Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт и З. Ф. Кузнецова. Влияние добавок щелочных элементов на каталитические свойства алюмохромовых катализаторов . . . . .	787
В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров и Е. А. Чернышев. Полимеризация винилароматических кремнийорганических соединений. Производные $\alpha$ -метилстирола . . . . .	791
Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Чернышева и Л. И. Карташева. Изучение реакции присоединения триалкоксисиланов к олефинам . . . . .	794
С. Р. Сергиенко, Л. Н. Квитковский и Ал. А. Петров. Вязкостно-температурные свойства высокомолекулярных углеводов смешанного строения . . . . .	798
Н. Г. Чернова, Л. С. Ягужинский и А. Я. Берлин. Синтез $\beta$ -( $n$ -ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)- $\beta$ -аланина . . . . .	802
Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий и В. Н. Жингарева. Исследование в ряду фурана. Синтез симметричных 2,5-бис-(диалкиламинотил)-фуранов . . . . .	806
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
И. В. Березин, Н. Ф. Казанская и В. Ф. Привалов. О механизме вырожденных разветвлений при жидкофазном окислении циклогексана в стальном сосуде . . . . .	809
Г. Б. Манелис и Ф. И. Дубовицкий. Термическое разложение взрывчатых веществ ниже температуры плавления . . . . .	813
С. З. Рогинский. Кинетика полупроводникового катализа при контроле хемосорбцией . . . . .	817
Г. Д. Сахаров. Метод измерения стационарных поверхностных концентраций компонентов каталитической реакции . . . . .	821
В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов. Квантовомеханическое обоснование формулы для энергии образования алканов . . . . .	823
Ю. М. Тюрин. О кривых заряжения родиевой черни . . . . .	827
<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b>	
С. С. Лисняк и Г. И. Чуфаров. Об ускоряющем влиянии добавки поташа на восстановление магнетита графитом . . . . .	831
<b>ГЕОЛОГИЯ</b>	
О. С. Вялов и Л. С. Пишванова. Новые данные о фауне нижнего тортоня Подолии . . . . .	834
П. Ф. Иванкин. Зональность колчеданного ряда месторождений Иртышской зоны смятия на Алтае . . . . .	838
С. С. Коробов и М. Диаров. К вопросу о влиянии тектоники на литологию галогенных пород . . . . .	841



Г. П. Тамразян. О некоторых закономерностях изменения состава газов нефтегазовых месторождений Апшеронского полуострова . . . . .	845
Ю. М. Трофимов. Семенные флоры четвертичных отложений низовьев Алдана и Лены . . . . .	849

## МИНЕРАЛОГИЯ

А. И. Комков. Рентгеновское исследование искусственных редкоземельных соединений типа $\text{TRNbO}_4$ . . . . .	853
Д. О. Онтоев. Лиллианит Букуинского месторождения и условия его образования . . . . .	855

## ГЕОХИМИЯ

С. К. Гипп. Титан в бокситах Кайракского месторождения . . . . .	859
--	-----

## ОКЕАНОЛОГИЯ

А. П. Лисицын. Новые данные о распределении и составе взвешенных веществ в морях и океанах в связи с вопросами геологии . . . . .	863
---	-----

## ГИСТОЛОГИЯ

А. А. Манина. Динамика включения и распределения радиоактивного фосфора $\text{P}^{32}$ в ткани нервной системы белых крыс . . . . .	867
--	-----

## ГЕНЕТИКА

К. В. Косиков и О. Г. Раевская. Эффект торможения направленной мутационной изменчивости ферментативных свойств дрожжей . . . . .	870
--	-----

## БИОФИЗИКА

Б. М. Граевская. Ослабление изменений содержания гликогена в печени, вызванных ионизирующей радиацией, при облучении животных в атмосфере с окисью углерода . . . . .	874
М. М. Громаковская, Е. И. Кричевская и С. Я. Рапопорт. Влияние антигистаминных препаратов на развитие некоторых ранних лучевых нарушений . . . . .	876

## БИОХИМИЯ

Н. П. Кораблева. Влияние гамма-лучей на содержание сульфгидрильных соединений в клубнях картофеля . . . . .	880
---	-----

## АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

А. М. Краснитский. Микроскопическое строение древесины ясеня обыкновенного из различных условий произрастания . . . . .	884
---	-----

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. К. Болдырев. Зависимость между химическим составом листьев, урожаем и качеством зерна яровой пшеницы в связи с применением удобрений . . . . .	886
В. Л. Витковский. Влияние пониженной и повышенной температуры в осенне-зимнее время на состояние почек черной смородины . . . . .	890
П. И. Гупало. Влияние различных способов предпосадочного проращивания клубней на ход онтогенеза и урожай картофеля . . . . .	894

## ЗООЛОГИЯ

Г. Г. Абрикосов. О родовых подразделениях покрытотелых (Phylactolaemata) пресноводных мшанок . . . . .	896
Д. В. Наумов. Видовые различия полипоидного поколения корономедуз . . . . .	902

## МОРФОЛОГИЯ

Е. А. Клебанова. О возможности увеличения числа волокон в скелетной мышце при ее рабочей гипертрофии . . . . .	905
--	-----

## ФИЗИОЛОГИЯ

Е. Ф. Полежаев. Особенности корковой координации при внешнем торможении . . . . .	909
	691

# CONTENTS

## MATHEMATICS

	Pages
B. V. Boiarskii. Riemann — Hilbert's problem for the holomorphous vector	695
D. F. Davidenko. On the numerical evaluation of Stokes's stream function . . .	699
P. I. Lizorkin. Boundary value properties of a certain class of functions . . .	703
A. J. Lohwater. On Gross's and Iversen's theorems . . . . .	707
A. A. Maltsev. Duality theorem for not closed sets in manifolds . . . . .	709
R. F. Matveev. On the regularity of multidimensional stationary random processes with discrete time . . . . .	713
V. Ponomarev. Open mappings of normal spaces . . . . .	716
A. S. Schwarz. On the genus of a fibrous space . . . . .	719
A. V. Straus. On multiplication theorem for characteristic functions of linear operators . . . . .	723

## MECHANICS

I. S. Gerasimov. On the asymptotic integration of the differential equation of the automodel dynamic problem . . . . .	727
V. J. Shkadov. Integration of boundary layer equations . . . . .	730

## FLUID MECHANICS

G. A. Lubimov. A steady flow of infinitely conducting gas about a corner . . .	733
--	-----

## THEORY OF ELASTICITY

A. A. Vakulenko. A thermodynamic investigation of the stress-strain relations in isotropic elastico-plastic media . . . . .	736
I. I. Vorovich and Iu. P. Krasovskii. Method of elastic solutions . . . . .	740

## PHYSICS

E. E. Vainstein, M. N. Bril and Iu. F. Kopelev. The fine structure of X-ray absorption $K$ -spectra of titanium in titanates of the BaO — TiO <sub>2</sub> system and its relation to the nature of the polarization of atoms in Rochelle salt dielectrics	744
I. I. Olkhovskii. Moment approximation method in generalized hydrodynamics	748
M. G. Petrashcu and A. K. Michul. Fission of Th <sup>232</sup> nuclei by negative $\mu$ - and $\pi$ -mesons	752
V. G. Soloviev. Equation for the wave function of a system of $N$ particles in the problem of many bodies . . . . .	755

## GEOPHYSICS

Iu. V. Risnichenko. On scattered reflected and refracted seismic waves . . . .	759
A. S. Stavrovskii. Propagation of waves at the boundary surface of an elastic semispace, caused by wave motion in a liquid-filled basin in which the depth changes abruptly . . . . .	763
P. A. Shumskii. The density of glacier ice . . . . .	767

## TECHNICAL PHYSICS

E. M. Savitskii, V. V. Baron and K. N. Ivanova. Niobium recrystallization diagram . . . . .	771
---	-----

## CHEMISTRY

A. E. Arbuzov, F. G. Velitova, N. S. Garif' ianov and B. M. Kozyrev. Paramagnetic resonance of $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picryl-hydrazyl obtained from different solvents . . . . .	774
S. T. Bezverkhova and D. V. Sokolskii. The hydrogenation of furyl alcohol on a skeleton nickel catalyst . . . . .	777
M. E. Vol'pin and D. N. Kursanov. The effect of hydrogen peroxide on tropilium salts. A new reaction involving a narrowing of a seven-member cycle	780
A. V. Zimin, S. V. Churmanteev, A. V. Gubanova and A. D. Verina. Simultaneous estimation of C, H, F and Cl in halogenized hydrocarbons by means of micro-analysis . . . . .	784
B. A. Kazanskii, M. I. Rosengart and Z. F. Kuznetsova. The effect of some slight admixture of alkali elements on the properties of aluminium-chromium catalysts . . . . .	787
V. V. Korshak, A. M. Poliakova, A. A. Sakharova, A. D. Petrov and E. A. Chernyshev. Polymerization of vinylaromatic organosilicon compounds. The derivatives of $\alpha$ -methylstyrene . . . . .	791
N. S. Nametkin, A. V. Topchiev, T. I. Chernysheva and L. I. Kartasheva. Investigation of the reaction of addition of trialkoxysilanes to olefines . . . . .	794
S. R. Sergienko, L. N. Kvirkovskii and A. A. Petrov. Viscosity-temperature properties of high-molecular hydrocarbons of a mixed structure . . . . .	798



	<i>Pages</i>
N. G. Chernova, L. S. Iaguzhinskii and A. J. Berlin. The synthesis of $\beta$ -[p-di-(2-chlorethyl)-aminophenyl]- $\beta$ -alanine . . .	802
Iu. K. Iuriev, K. Iu. Novitskii and V. N. Zhingareva. Inquiries into the furan series. The synthesis of symmetric 2,5-bis-(dialkylaminomethyl)-furans . .	806

## PHYSICAL CHEMISTRY

I. V. Berezin, N. F. Kazanskaia and V. F. Privalov. Degenerate branching mechanism on liquid-phase oxidation of cyclohexane in a steel container . .	809
G. B. Manelis and F. I. Dubovitzkii. The thermal decomposition of explosives below the melting point . . .	813
S. Z. Roginskii. The kinetics of semiconductor catalysis with controlled chemisorption . . .	817
G. D. Sakharov. The method of measuring stationary surface concentrations of the components of a catalytic reaction . . .	821
V. M. Tatevskii and Iu. G. Papulov. The quantum-mechanical foundation of a formula for the energy of alkyl formation . . .	823
Iu. M. Tiurin. Charging curves for rhodium black . . .	827

## CHEMICAL TECHNOLOGY

S. [S. Lisniak and G. I. Chufarov. The accelerative effect of potash addition on the reduction of magnetite with graphite . . .	831
---	-----

## GEOLOGY

O. S. Vialov and L. S. Pishvanova. Recent data on the fauna of the Lower Tortonian of Podolia . . .	834
P. F. Ivankin. The zonality of pyrite series in deposits within the Irtysh crumpling zone at the Altai . . .	838
S. S. Korobov and M. Diarov. On the problem as to the influence of tectonic conditions on the lithological composition of rocks . . .	841
G. P. Tamrazian. On certain regularities in the alteration in the gas composition of petroleum gas fields of the Apsheronian peninsula . . .	845
Iu. M. Trofimov. Seed plants among the flora of quaternary deposits of the lower reaches of the Aldan and Lena . . .	849

## MINERALOGY

A. I. Komkov. X-ray study of artificial rare-earth compounds of the $\text{TRNbO}_4$ type . . .	853
D. O. Ontoev. On the lillianite of the Bukukinsk deposit and the conditions of its formation . . .	855

## GEOCHEMISTRY

S. K. Gipp. Titanium in bauxites of the Kayrak deposit . . .	859
--	-----

## OCEANOLOGY

A. P. Lisitzyn. Recent data on the distribution and composition of substances in suspension in seas and oceans, viewed in connection with geologic problems . .	863
---	-----

## HISTOLOGY

A. A. Manina. Changes taking place in the inclusion and distribution of radioactive phosphorus $\text{P}^{32}$ in the nervous system tissue of white rats . . .	867
---	-----

## GENETICS

Ko. V. Kosikov and O. G. Raevskaya. The inhibitory effect of controlled mutational variation of enzymic properties of yeasts . . .	870
--	-----

## BIOPHYSICS

B. M. Graevskaia. Relaxation of glicogen content alteration in the liver owing to ionizing radiation during the irradiation of animals in a carbon dioxide atmosphere . . .	874
M. M. Gromakovskaia, E. I. Krichevskaja and S. J. Rapoport. The effect of antihistamine preparations on the development of some early ray disturbances . .	876

## BIOCHEMISTRY

N. P. Korableva. The effect of $\gamma$ -rays upon the content of sulphhydryl compounds in potato tubers . . .	880
	693

- A. M. Krasnitskii. Microscopic structure of the wood of *Fraxinus excelsior* L. grown under different conditions . . . . . 884

## PLANT PHYSIOLOGY

- N. K. Boldyrev. Relation between the chemical composition of leaves, yield and grain quality of spring wheat, as dependent on the fertilizers applied . . 886  
 V. L. Vitkovskii. The state of buds in black current as affected by reduced or increased temperature in autumn and winter . . . . . 890  
 P. I. Gupalo. The run of ontogenesis and crop of potato-plant, as affected by different methods of pre-sowing germination of tubers . . . . . 894

## ZOOLOGY

- G. G. Abrikosov. On the generic subdivisions in the Phylactolaemata of sweet water Bryozoa . . . . . 896  
 D. V. Naumov. Specific differences in the polypoid generation of *Coronata* . . 902

## MORPHOLOGY

- E. A. Klebanova. On the possible increase of the number of fibres in a skeletal muscle hypertrophied by work . . . . . 905

## PHYSIOLOGY

- E. F. Polezhaev. The peculiar features of coordination in the case of external inhibition . . . . . 909

## ПОПРАВКА

Формулировка теоремы 3 моей заметки (Н. П. Гольдина, Свободные нильпотентные группы), опубликованной в ДАН, т. 111, № 3, 1956 г., нуждается в уточнении. А именно, справедлива следующая

Теорема 3. Пусть  $B$  — свободная нильпотентная подгруппа свободной  $n$ -ступенно нильпотентной группы  $G$  класса  $k$ .

Тогда она порождается системой элементов  $b_\alpha$ , содержащихся в некотором  $G$ ,  $\left[ \frac{n+l-1}{l} \right] = k$ , и линейно независимых по  $\text{mod}_{l+1} G$ , если равенство  $\left[ \frac{n-s+t-1}{t} \right] = k-1$ ,  $s \geq t$ ,  $1 \leq s \leq n-1$ ,  $1 \leq t \leq n-1$ , возможно лишь при  $s = l_1$ ,  $t = l_2$ , а  $l^*$  — максимальное число, удовлетворяющее соотношению  $\left[ \frac{n+l-1}{l} \right] = k$ ,  $\left[ \frac{n+l_i-1}{l_i} \right] = k$ ,  $i = 1, 2$ .

Соответственно уточняется достаточное условие вывода, связанного с этой теоремой. На стр. 528, строка 28 следует вставить:

Единственное исключение  $k = \left[ \frac{n}{2} \right]$  получаем для определения класса нильпотентности  ${}_2G$  в группе  $G$  с двумя свободными образующими.

На стр. 528, строка 33 следует вставить:

Единственное исключение имеем при  $n = 5$ ,  $l = 2$  в группе  $G$  с двумя свободными образующими: коммутант  ${}_2G$  является свободной абелевой группой ранга 6.

На стр. 529 строку 35 следует читать

$$(B_i, B_j) \leq \{B_{i+j}, \dots, B_{n-1}\}.$$

Автор благодарит товарищей, обративших его внимание на указанные упущения.

Н. П. Гольдина



Б. В. БОЯРСКИЙ

## ЗАДАЧА РИМАНА — ГИЛЬБЕРТА ДЛЯ ГОЛОМОРФНОГО ВЕКТОРА

(Представлено академиком И. Н. Векуа 23 II 1959)

1. Задача Римана — Гильберта для голоморфного вектора состоит в отыскании голоморфного (или мероморфного) вектора  $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$  в плоской области  $D$  по граничному условию

$$\operatorname{Re} [A(t) \varphi(t)] = f(t) \quad \text{на } L, \quad (1)$$

где  $A = \{a_{ik}(t)\}$  — заданная матрица-функция точки  $t \in L$ ;  $L$  — граница области  $D$ ;  $f$  — заданный действительный вектор.

Контур  $L$  будем считать гладкой кривой, обладающей непрерывной кривизной. Множество матричных функций  $A(t) = \{a_{ik}(t)\}$ ,  $1 \leq i, k \leq n$ , непрерывных по Гельдеру на  $L$  и удовлетворяющих условию

$$\det A(t) \neq 0 \quad (2)$$

всюду на  $L$ , будем обозначать через  $\Omega$ . Если  $f(t)$  непрерывна по Гельдеру на  $L$ , то все решения задачи (1), непрерывные в  $D + L$  (исключая возможные полюсы), непрерывны по Гельдеру в  $D + L$ , коль скоро выполнено условие (2). В дальнейшем всегда будем предполагать, что  $A(t) \in \Omega$ .

Через  $\Psi$  будем обозначать множество голоморфных в  $D$  матриц-функций порядка  $n$ , непрерывных по Гельдеру в  $D + L$  и неособенных в  $D + L$ . Не ограничивая общности, будем считать, что точка  $z = 0$  принадлежит области  $D$ .

В этой работе мы будем предполагать область  $D$  односвязной. При этом предположении задача (1) изучалась Н. П. Векуа <sup>(1)</sup> методом сведения к задаче Гильберта. Ниже мы проводим исследование задачи Римана — Гильберта согласно плану, предложенному в <sup>(2)</sup>. Такой подход к задаче (1) выявляет ряд особенностей множества решений этой задачи и позволяет исследовать вопросы устойчивости. Кроме того, он допускает обобщение на многосвязный случай. При исследовании граничной задачи (1) достаточно ограничиться случаем однородной задачи ( $f \equiv 0$ ).

### 2. Число

$$\kappa = \kappa(A) = \frac{1}{2\pi} \Delta_L \arg \det A(t)$$

называется индексом (суммарным индексом) матрицы  $A \in \Omega$ . Согласно результатам работы <sup>(3)</sup> матрицы-функции  $A \in \Omega$  с одинаковым индексом  $\kappa$  образуют открытую компоненту  $\Omega^\kappa$  множества  $\Omega$ .

Классификация возможных типов граничных задач (1) проводится на основе следующего определения:

Определение. Матричные функции  $A_1(t)$  и  $A_2(t)$  из класса  $\Omega$  будем называть эквивалентными относительно задачи Римана — Гильберта и записывать

$$A_1 \stackrel{P}{\sim} A_2,$$

если

$$A_1(t) = S(t) A_2(t) \phi(t),$$

где  $\phi(t)$  — граничное значение на  $L$  матрицы  $\phi(z) \in \Psi$  и  $S(t)$  — действительная матрица.

Если  $A_1 \stackrel{P}{\sim} A_2$ , то  $\kappa(A_1) = \kappa(A_2)$ . Соотношение  $\stackrel{P}{\sim}$  разбивает  $\Omega^*$  на непесекающиеся классы эквивалентности. Полное описание инвариантов таких классов дается в теореме 1.

В дальнейшем важное значение имеет понятие элементарной клетки. Элементарной клеткой называется матрица второго порядка вида

$$\begin{pmatrix} z^{k+1} & iz^k \\ 0 & z^k \end{pmatrix} = z^k \begin{pmatrix} z & i \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Короче клетку обозначаем также через  $(z^{k+1}, z^k)$  или  $(k+1, k)$ ; число  $k$  называем частным индексом клетки. Через  $\Lambda$  будем обозначать класс квазидиагональных матриц  $\lambda(t)$  вида  $\lambda(t) = \{Q_i(t)\}$ , где  $Q_i(t) = t^{x_i}$  или  $Q_i(t) = (t^{x_i''+1}, t^{x_i''})$ . Числа  $x_i$  назовем свободными частными индексами матрицы  $\lambda(t)$ , а числа  $x_i''$  — связанными частными индексами матрицы  $\lambda(t)$ . Условимся говорить, что матрица  $\lambda(t)$  нормирована, если  $x_i \geq x_j$  при  $i \leq j$  и в случае равенства все клетки стоят впереди диагональных элементов  $Q_i$ , соответствующих свободным частным индексам.

**Теорема 1.** В любом классе эквивалентности относительно соотношения  $\stackrel{P}{\sim}$  существует матрица  $\lambda(t) \in \Lambda$ . Если матрица  $\lambda(t)$  нормирована, то она определяется единственным образом.

Иными словами, любая матрица  $A(t) \in \Omega$  допускает представление

$$A(t) = S(t) \lambda(t) \phi(t), \quad \lambda[A] = \lambda(t) \in \Lambda, \quad \phi(z) \in \Psi, \quad (3)$$

причем, если даны два таких представления  $A = S_1 \lambda_1 \phi_1$  и  $A = S_2 \lambda_2 \phi_2$  и в них матрицы  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  нормированы, то  $\lambda_1 = \lambda_2$ .

Доказательство теоремы 1 состоит в представлении матрицы  $A(t)$  в виде  $A(t) = \tilde{S} \tilde{\phi}$ , где  $\tilde{S}$  действительна и  $\tilde{\phi}$  — граничное значение матрицы  $\tilde{\phi}(z)$ , мероморфной в  $D$ , и последовательном постепенном переходе к виду (3).

Последовательность целых чисел  $\{x_i\} = \{x_i(A)\} = x_1, x_2, \dots, (x_{i-1}, x_i), \dots, x_n$  — частных индексов матрицы  $\lambda = \lambda[A]$  из представления (3), причем скобки отвечают связанным частным индексам (в частности, внутри скобок всегда  $x_{i-1} = x_i + 1$ ), — назовем последовательностью частных индексов матрицы  $A(t)$  (относительно задачи (1)).

**Теорема 2.** Частные индексы матрицы  $A(t) \in \Omega^*$  связаны с индексом  $\kappa$  матрицы  $A(t)$  формулой

$$\kappa = \sum_{i=1}^n x_i.$$

Класс эквивалентности, который, согласно теореме 1, описывается системой  $\{x_i\}$ , будем обозначать через  $\Omega_{\{x_i\}}^*$ .

Знание класса эквивалентности, которому принадлежит матрица  $A(t)$  граничного условия (1), позволяет полностью описать структуру множества решений задачи (1), ибо тогда решение сводится к простейшим задачам с одной неизвестной или к весьма частной задаче с двумя неизвестными (в случае клетки), которая исследуется элементарно. Например, легко видеть, что максимальный возможный порядок нуля голоморфного ре-



шения задачи (1) в некоторой точке  $z_0 \in D$  равен  $-x_n$ , если  $x_n$  — свободный частный индекс, и  $-x_n - 1$ , если  $x_n$  связан.

**Теорема 3.** Число  $l = l(A)$  голоморфных линейно независимых над полем действительных чисел решений однородной задачи Римана — Гильберта равно

$$l(A) = \sum_{j=1}^r 2|x_{k_j}| + r + \sum_{j=1}^p 4|x_{l_j}|,$$

где первая сумма относится ко всем свободным частным индексам  $x_{k_j} \leq 0$  и вторая ко всем клеткам с отрицательным индексом.

Отметим еще следующее следствие теорем 1 и 2.

**Следствие.** Если у матрицы второго порядка ( $n = 2$ ) индекс  $x$  — четное число, то в (3)  $\lambda(t)$  есть диагональная матрица,  $(\lambda(t) = (t^{x_1}, t^{x_2}), x_1 + x_2 = x, x_1 \geq x_2)$ .

3. Ни один из классов  $\Omega_{\{x_i\}}^*$  не пуст. В обычной гильдеровской топологии\* в  $\Omega$  классы  $\Omega_{\{x_i\}}^*$ , вообще говоря, не замкнуты и не открыты. Из леммы 1 из (3) следует, что они связаны. Однако, как покажем ниже, в известном смысле эти классы неравноправны.

**Определение.** Класс  $\Omega_{\{x_i\}}^*$  назовем устойчивым в точке  $A \in \Omega_{\{x_i\}}^*$ , если в нормированном представлении (3)  $\lambda[A] = \lambda[\tilde{A}]$  для всех матриц  $\tilde{A}$  из некоторой достаточно малой окрестности матрицы  $A$  в  $\Omega$ .

Здесь мы близость понимаем по гильдеровской топологии в  $\Omega$  (однако возможно рассмотреть также равномерную топологию, и результаты остаются в силе). Так как класс  $\Omega_{\{x_i\}}^*$  устойчив или во всех своих точках или ни в одной, то можно говорить просто об устойчивости класса.

**Теорема 4.** Пусть  $x = nk + r, 0 \leq r < n$ . Среди всех классов  $\Omega_{\{x_i\}}^*$  устойчивым является лишь класс

$$\underbrace{\Omega_{(k+1,k), (k+1,k), \dots, (k+1,k), k, \dots, k}^*}_{r \text{ раз}}$$

если  $r \leq n/2$ , и класс

$$\Omega_{k+1, k+1, \dots, k+1, \underbrace{(k+1, k), \dots, (k+1, k)}_{l \text{ раз}}^*,$$

если  $r > n/2, l = n - r$ . Сумма всех неустойчивых классов не содержит ни одной внутренней точки в  $\Omega$ .

Для доказательства необходимости условий теоремы указывается явное возмущение матрицы  $A(t)$ , меняющее матрицу  $\lambda[A]$  в (3), если она отлична от описанной в теореме 4. При этом, аналогично пути, указанному для задачи Гильберта в (2), возмущается лишь матрица  $\lambda(t)$  в представлении (3). Достаточность является по существу следствием теоремы 3 и полустойчивости размерности пространства нулей линейного оператора  $(^2, ^5, ^6, ^8)$ . Теорема типа теоремы 4 для задачи Гильберта впервые получена независимо в (4) и (5, 6).

Аналогично определению устойчивости класса эквивалентности определяем устойчивость числа  $l(A)$  (7).

**Следствие.** Число  $l(A)$  устойчиво тогда и только тогда, когда

$$l(A) = \max(0, -2x + n).$$

\*  $\Omega$  есть метрическое пространство, если положить  $\rho(A_1, A_2) = \max_{i, k} \|a_{ik}^1 - a_{ik}^2\|$ ; в зависимости от того, берется ли норма  $\|\cdot\|$  в пространстве непрерывных функций на  $L$  или в банаховом пространстве функций, непрерывных по Гельдеру, говорим о равномерной или гильдеровской топологии в  $\Omega$ .

Как показано в (3), индекс  $\kappa$  является единственным топологическим инвариантом граничного условия (1). Теорема 4 и следствие показывают, что в устойчивых случаях, и только в них,  $\kappa$  полностью определяет структуру множества решений задачи (1). Кроме того, в известном смысле (2, 4) можно считать, что устойчивость есть типичный случай, так как сумма всех классов  $\Omega_{\{\kappa_i\}}^*$ , отличных от устойчивого, нигде не плотна в  $\Omega^*$ .

4. Исследование граничной задачи (1), проведенное Н. П. Векуа, описывается на отображение  $A \rightarrow G(t) = -A^{-1}\bar{A}$  и изучение задачи Гильберта

$$\varphi^+ = G(t)\varphi^-. \quad (*)$$

(\*) Частные индексы  $\tilde{\kappa}_i$  задачи названы им частными индексами задачи Римана — Гильберта. Имеют место следующие формулы перехода от частных индексов, введенных нами, к индексам  $\kappa_i$ :  $\kappa_i = -2\tilde{\kappa}_i$ , если  $\kappa_i$  свободный частный индекс; клетка же  $(\kappa_i + 1, \kappa_i)$  переходит в пару индексов  $(\tilde{\kappa}_i, \tilde{\kappa}_{i+1}) = (-2\kappa_i - 1, -2\kappa_i - 1)$ . Таким образом, оказывается, что среди частных индексов задачи Римана — Гильберта по Н. П. Векуа нечетные выступают всегда парами  $(\tilde{\kappa}_i, \tilde{\kappa}_{i+1})$ , причем  $\tilde{\kappa}_i = \tilde{\kappa}_{i+1}$ . Отсюда следует, что матрица  $\lambda(t)$  в представлении (3) диагональна тогда и только тогда, когда все частные индексы матрицы  $G = -A^{-1}\bar{A}$  четны.

Поступило  
21 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. П. Векуа, Системы сингулярных интегральных уравнений, М.—Л., 1950.  
<sup>2</sup> Б. В. Боярский, Тр. конф. по теории функций, М., 1958. <sup>3</sup> Б. В. Боярский, Сообщ. АН ГрузССР, 21, № 3 (1958). <sup>4</sup> Б. В. Боярский, Сообщ. АН ГрузССР, 21, № 4 (1958). <sup>5</sup> И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 13, в. 2 (80) (1958). <sup>6</sup> И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, ДАН, 119, № 5 (1958). <sup>7</sup> Б. В. Боярский, ДАН, 124, № 1 (1959). <sup>8</sup> Г. Ф. Манджavidзе, Сообщ. АН ГрузССР, 14, № 10 (1953).

\* С точностью до порядка.



Д. Ф. ДАВИДЕНКО

# К ВОПРОСУ О ЧИСЛЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФУНКЦИИ ТОКА СТОКСА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 11 II 1959)

Предложенный нами в <sup>(1)</sup> метод построения разностных уравнений для решения осесимметрической задачи Дирихле для уравнения Лапласа методом сеток в настоящей заметке применяется для решения аналогичной задачи для уравнения

$$L[u] = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = 0, \quad (1)$$

где  $r$  — радиальная координата;  $z$  — координата, направленная вдоль оси симметрии.

1°. Пусть требуется найти решение  $u$  уравнения (1) в области  $G$  плоскости  $r, z$ , ограниченной кривой  $\Gamma$ , при заданном граничном условии  $u|_{\Gamma} = \varphi$ . Будем предполагать, что решение поставленной задачи обладает в области  $G$  непрерывными и ограниченными производными до нужного нам порядка.

Область  $G$  покроем произвольной сеткой. Точки пересечения прямых, образующих сетку, будем называть узлами или узловыми точками сетки. Произвольный узел обозначим через  $\alpha_0 = \alpha_0(r_0, z_0)$ , а  $m$  ближайших к нему узлов — через  $\alpha_i = \alpha_i(r_0 + k_i, z_0 + l_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ), где  $k_i, l_i$  — некоторые числа. Для простоты будем предполагать, что значения искомой функции в граничных узлах сетки известны.

Предположим, что решение уравнения (1) в окрестности точки  $\alpha_0(r_0, z_0)$  области  $G$  можно представить в виде

$$u(r, z) = a_{0,0} + \sum_{n=1}^{\infty} [a_{n-1,1} \Phi_{2n-1}(r, z) + a_{n,0} \Phi_{2n}(r, z)],$$

где  $\Phi_{2n-1}(r, z)$  и  $\Phi_{2n}(r, z)$  — линейно независимые функции, удовлетворяющие уравнению (1) и следующим условиям:

$$\Phi_0(r, z) = 1,$$

$$\left. \frac{\partial^{\tau} \Phi_{2n-1}(r, z)}{\partial r^{\tau-(2j+1)} \partial z^{2j+1}} \right|_{\substack{r=r_0 \\ z=z_0}} = \begin{cases} (-1)^j \text{ при } \tau = n; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{n-1}{2}\right); \\ 0 \text{ при } n > 1; \tau = 1, 2, \dots, n-1; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{\tau-1}{2}\right); \end{cases}$$

$$\left. \frac{\partial^{\tau} \Phi_{2n}(r, z)}{\partial r^{\tau-2j} \partial z^{2j}} \right|_{\substack{r=r_0 \\ z=z_0}} = \begin{cases} (-1)^j \text{ при } \tau = n; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{n}{2}\right); \\ 0 \text{ при } \tau = 0, 1, \dots, n-1; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{\tau}{2}\right); \end{cases}$$

$$\left. \frac{\partial^{\tau} \Phi_{2n-1}(r, z)}{\partial r^{\tau-2j} \partial z^{2j}} \right|_{\substack{r=r_0 \\ z=z_0}} = 0 \begin{cases} \text{при } \tau = n; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{n}{2}\right) \\ \text{и при } \tau = 0, 1, \dots, n-1; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{\tau}{2}\right); \end{cases}$$

$$\left. \frac{\partial^{\tau} \Phi_{2n}(r, z)}{\partial r^{\tau-(2j+1)} \partial z^{2j+1}} \right|_{\substack{r=r_0 \\ z=z_0}} = 0 \begin{cases} \text{при } \tau = n; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{n-1}{2}\right) \\ \text{и при } n > 1; \tau = 1, 2, \dots, n-1; j = 0, 1, \dots, E\left(\frac{\tau-1}{2}\right) \end{cases}$$

$$(n = 1, 2, \dots),$$

а коэффициенты  $a_{n-1,1}$  и  $a_{n,0}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) определяются из соотношений аналогичных (3), (4) из (1).

Поступая аналогично тому, как это мы делали в (1), получаем следующее разностное соотношение, построенное по  $m+1$  узлам:

$$u_0 + \sum_{i=1}^m b_i u_i = R_{0,0}^{(m)}, \quad (2)$$

где

$$R_{0,0}^{(m)} = a_{\frac{m}{2},0} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n}^{(i)} + \sum_{n=\frac{m+2}{2}}^{\infty} \left[ a_{n-1,1} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n-1}^{(i)} + a_{n,0} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n}^{(i)} \right]$$

в случае  $m$  четного или

$$R_{0,0}^{(m)} = \sum_{n=\frac{m+1}{2}}^{\infty} \left[ a_{n-1,1} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n-1}^{(i)} + a_{n,0} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n}^{(i)} \right]$$

в случае  $m$  нечетного; коэффициенты  $b_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) определяются как решение системы линейных уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m b_i &= -1, & \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n-q}^{(i)} &= 0, & \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{m-1}^{(i)} &= 0, \\ q &= 0, 1, & n &= 1, 2, \dots, \frac{m-2}{2}, \end{aligned}$$

в случае  $m$  четного или системы

$$\sum_{i=1}^m b_i = -1, \quad \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n-q}^{(i)} = 0, \quad q = 0, 1, \quad n = 1, 2, \dots, \frac{m-1}{2},$$

в случае  $m$  нечетного;

$$\begin{aligned} u_i &= u(r_0 + k_i, z_0 + l_i), \quad i = 0, 1, \dots, m; \\ \Phi_{2n-1}^{(i)} &= \Phi_{2n-1}(r_0 + k_i, z_0 + l_i), \quad \Phi_{2n}^{(i)} = \Phi_{2n}(r_0 + k_i, z_0 + l_i), \\ i &= 0, 1, \dots, m, \quad k_0 = l_0 = 0. \end{aligned}$$

**Лемма.** Если для произвольной функции  $S(r, z)$  выполняется соотношение

$$L[S(r, z)] = \frac{2}{r} \frac{\partial T(r, z)}{\partial r}, \quad (3)$$

где  $T(r, z)$  — функция, удовлетворяющая уравнению Лапласа с осевой симметрией  $\Delta T(r, z) = 0$ , то функция

$$Q(r, z) = S(r, z) + T(r, z) \quad (4)$$

удовлетворяет уравнению  $L[Q(r, z)] = 0$ .

В частности, если  $T(r, z)$  — однородный полином степени  $k$ :

$$T(r, z) = P_k^*(r, z) = (Vr^2 + z^2)^k P_k\left(\frac{z}{Vr^2 + z^2}\right),$$

где  $P_k(x)$  — полиномы Лежандра, то в качестве  $S(r, z)$  можно взять, в силу (3), также однородный полином  $S_k(r, z)$  той же степени  $k$ . Следовательно, функция (4) в данном случае будет иметь вид

$$Q_k(r, z) = S_k(r, z) + P_k^*(r, z).$$



Коэффициенты полинома  $S_k(r, z)$  находим методом неопределенных коэффициентов, причем условимся определять их таким образом, чтобы коэффициент при члене, содержащем старшую степень  $r$ , равнялся нулю. Отметим, что полиномы  $Q_k(r, z)$  можно найти и непосредственно методом неопределенных коэффициентов.

Возьмем функции  $\Phi_{2n-1}(r, z)$  и  $\Phi_{2n}(r, z)$  в виде

$$\begin{aligned}\Phi_{2n-1}(r, z) &= (-1)^{n-1} \sum_{v=1}^n \frac{r_0^{n-2v+1} v! 2^{2v-n}}{(2v)! (n-v)!} Q_{2v-1}(r, z - z_0), \\ \Phi_{2n}(r, z) &= (-1)^n \sum_{v=0}^n \frac{r_0^{n-2v} v! 2^{2v-n}}{(2v)! (n-v)!} Q_{2v}(r, z - z_0) \\ &\quad (n = 1, 2, \dots).\end{aligned}$$

Тогда соотношение (2) применимо ко всем узлам сетки, не лежащим на оси  $z$ .

2°. В случае квадратной сетки с шагом  $h$  и  $m = 4$  конечноразностное соотношение имеет вид

$$\begin{aligned}u(r_0, z_0) &= b_1 u(r_0 + h, z_0) + b_2 u(r_0 - h, z_0) + \\ &\quad + b_3 [u(r_0, z_0 + h) + u(r_0, z_0 - h)] + \bar{R}, \\ b_1 &= \rho(\xi) \left(1 - \frac{1}{2} \xi\right), \quad b_2 = \rho(\xi) \left(1 + \frac{1}{2} \xi\right), \quad b_3 = \rho(\xi) \left(1 - \frac{1}{4} \xi^2\right), \quad (5) \\ \rho(\xi) &= \left(4 - \frac{1}{2} \xi^2\right)^{-1}, \quad \xi = \frac{h}{r_0}, \quad r_0 \geq h, \\ |\bar{R}| &\leq \bar{C} h^4 M_4 + O(h^6);\end{aligned}$$

$\bar{C}$  — вполне определенная постоянная, не зависящая от шага сетки  $h$  и  $u$ ;  $M_4$  — верхняя грань модулей четвертых производных  $u$  в открытой области  $G$ .

Для узлов, расположенных на оси  $z$ , выполняется следующее точное соотношение:

$$u(0, z_0) = \frac{1}{2} [u(0, z_0 + h) + u(0, z_0 - h)]. \quad (6)$$

Разностные соотношения, составленные по 9 точкам ( $m = 8$ ), в данном случае имеют вид

$$\begin{aligned}u(r_0, z_0) &= b_1 u(r_0 + h, z_0) + b_2 u(r_0 - h, z_0) + b_3 [u(r_0 + h, z_0 + h) + \\ &\quad + u(r_0 + h, z_0 - h)] + b_4 [u(r_0, z_0 + h) + u(r_0, z_0 - h)] + \\ &\quad + b_5 [u(r_0 - h, z_0 + h) + u(r_0 - h, z_0 - h)] + R, \quad (7^1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}u(h, z_0) &= \frac{2}{17} u(2h, z_0) + \frac{9}{17} u(0, z_0) + \frac{1}{34} [u(2h, z_0 + h) + u(2h, z_0 - h)] + \\ &\quad + \frac{5}{34} [u(h, z_0 + h) + u(h, z_0 - h)] + R_1, \quad (7^2)\end{aligned}$$

$$b_1 = \rho(\xi) \left[ \sigma_1(\xi) + \frac{1}{2} \xi \sigma_2(\xi) \right], \quad b_2 = \rho(\xi) \left[ \sigma_1(\xi) - \frac{1}{2} \xi \sigma_2(\xi) \right],$$

$$b_3 = \frac{1}{2} \rho(\xi) \left[ \sigma_3(\xi) + \frac{1}{2} \xi \sigma_4(\xi) \right], \quad b_4 = \rho(\xi) \sigma_5(\xi),$$

$$b_5 = \frac{1}{2} \rho(\xi) \left[ \sigma_3(\xi) - \frac{1}{2} \xi \sigma_4(\xi) \right],$$

$$\rho(\xi) = \frac{1}{2\sigma_0(\xi)}, \quad \xi = \frac{h}{r_0}, \quad r_0 \geq 2h;$$

$$\begin{aligned}\sigma_0(\xi) &= 800 - 1916\xi^2 + 1461\xi^4 - 374\xi^6 + 29\xi^8, \\ \sigma_1(\xi) &= 320 - 716\xi^2 + 487\xi^4 - 82\xi^6, \\ \sigma_2(\xi) &= -320 + 700\xi^2 - 479\xi^4 + 81\xi^6, \\ \sigma_3(\xi) &= 160 - 364\xi^2 + 233\xi^4 - 38\xi^6, \\ \sigma_4(\xi) &= -160 + 380\xi^2 - 241\xi^4 + 39\xi^6, \\ \sigma_5(\xi) &= 320 - 836\xi^2 + 741\xi^4 - 254\xi^6 + 29\xi^8,\end{aligned}$$

$$|R| \leq Ch^8 M_8 + O(h^{10}), \quad |R_1| \leq C_1 h^6 M_6 + O(h^8).$$

Здесь  $C$  и  $C_1$  — вполне определенные постоянные, не зависящие от  $h$  и  $u$ ;  $M_i$  ( $i = 6, 8$ ) — верхняя грань модулей  $i$ -х производных  $u$  в открытой области  $G$ .

Отбрасывая в соотношениях (5) и (7) остаточные члены  $\bar{R}$  и  $R$ ,  $R_1$  соответственно, получим две системы уравнений в конечных разностях. Каждая из этих систем вместе с уравнениями (6) дает возможность определить по заданным значениям  $u$  в граничных узлах приближенные значения функции  $u$  во всех внутренних узлах сетки области  $G$ .

Заметим, что для узлов, расположенных на прямой  $r = h$ , иногда может быть полезным следующее, более точное, чем (7<sup>2</sup>), разностное соотношение:

$$\begin{aligned}u(h, z_0) &= \frac{718}{1355} u(0, z_0) + \frac{1583}{13550} u(2h, z_0) + \frac{1}{6775} u(3h, z_0) + \\ &+ \frac{199}{1355} [u(h, z_0 + h) + u(h, z_0 - h)] + \\ &+ \frac{161}{5420} [u(2h, z_0 + h) + u(2h, z_0 - h)] + \bar{R}_1, \\ |\bar{R}_1| &\leq \bar{C}_1 h^8 M_8 + O(h^{10}).\end{aligned}$$

Отметим, что изложенный в (1) метод построения конечноразностных уравнений применим также и к другим уравнениям в частных производных как эллиптического, так и параболического и гиперболического типов.

3<sup>0</sup>. Пример. Пусть требуется найти решение  $u(r, z)$  уравнения (1) внутри цилиндрической коробки высотой  $H = 3$  и радиусом основания  $R = 3$ , удовлетворяющее на границе следующим условиям:

$$u(3, z) = \frac{3J_1(1,5) \operatorname{ch} 0,5z}{\operatorname{ch} 1,5}, \quad u(r, 0) = \frac{rJ_1(0,5r)}{\operatorname{ch} 1,5}, \quad u(r, 3) = rJ_1(0,5r).$$

Точным решением рассматриваемой задачи является функция

$$u(r, z) = rJ_1(0,5r) \frac{\operatorname{ch} 0,5z}{\operatorname{ch} 1,5}.$$

В случае  $h = 1$  имеем следующие результаты:

$u$	По формулам (7)	По формуле (5)	По формуле из (2)	Точное
$u(h, h)$	0,11613142	0,11682248	0,12007164	0,11613122
$u(h, 2h)$	0,15891804	0,15972850	0,16356889	0,15891780
$u(2h, h)$	0,42187618	0,42368360	0,42746065	0,42187589
$u(2h, 2h)$	0,57730926	0,57946316	0,58387095	0,57730891

Таким образом, результат, полученный по формуле (5), несколько точнее, а результат, полученный по формулам (7), значительно точнее результата, полученного по формуле из (2).

Поступило  
3 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Ф. Давиденко, ДАН, 110, № 6, 910 (1956). <sup>2</sup> D. Greenspan, Math. Tables and other Aids Comput., 11, № 59, 150 (1957).



П. И. ЛИЗОРКИН

# ГРАНИЧНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРОГО КЛАССА ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 24 II 1959)

Систематическое изучение пространств  $W_p^{(1)}$ , проведенное С. Л. Соболевым и его учениками, оказалось, как известно, весьма плодотворным. В частности, большое значение в теории функций и в различных ее приложениях приобрели теоремы вложения и компактности С. Л. Соболева и В. И. Кондрашова <sup>(1)</sup>. Эти исследования получили дальнейшее развитие в теории  $H$ -классов, построенной С. М. Никольским <sup>(2)</sup>. Л. Д. Кудрявцев <sup>(3)</sup> разработал аналогичный круг вопросов в случае пространств «вырождением». Настоящая работа связана с этими исследованиями.

Рассматриваются функции  $u(x, y)$ , суммируемые внутри области  $G$  и обладающие там обобщенными (в смысле С. Л. Соболева) производными  $\partial u / \partial x$ ,  $\partial u / \partial y$ , для которых конечен интеграл

$$D_{p,\sigma}(u, G) = \iint_G \sigma(x, y) |\operatorname{grad} u|^p dx dy, \quad (1)$$

где  $G$  — ограниченная область с достаточно гладкой границей  $\Gamma$  (например,  $\Gamma \in C^2$ );  $\sigma(x, y)$  — ограниченная измеримая функция, имеющая степенной порядок убывания при подходе к границе (т. е.  $c_1 \rho^\alpha \leq \sigma(x, y) \leq c_2 \rho^\alpha$ , где  $\rho$  — расстояние точки  $(x, y)$  до границы).

В работе устанавливается, что при  $1 < p < \infty$ ,  $0 \leq \alpha < p - 1$  функция  $u(x, y)$  имеет граничные значения («след» на границе)  $u(x, y)|_\Gamma = \varphi(s)$  в смысле сходимости почти всюду по нормальям, суммируемые со степенью  $p^*$ .

Основная теорема. Для того чтобы функция  $\varphi(s)$  была следом функции  $u(x, y)$ , необходимо и достаточно, чтобы она была суммируема на  $\Gamma$  и выполнялось неравенство

$$\iint_{\Gamma \times \Gamma} \frac{|\varphi(t) - \varphi(\tau)|^p}{|t - \tau|^{p-\alpha}} dt d\tau < \infty. \quad (2)$$

Подобные граничные классы рассматривались в работах <sup>(4,5)</sup>, и по существу они близки к  $H$ -классам С. М. Никольского. При  $p = 2$  соответствующая теорема другим методом получена в работе А. А. Воинарина <sup>(6)</sup>.

1. Пусть функция  $u(x, y)$  суммируема внутри квадрата  $g \{0 < x < 1, 0 < y < 1\}$  (т. е. суммируема в каждой области, замыкание которой принадлежит  $g$ ) и обладает в  $g$  обобщенными частными производными первого порядка; пусть конечен интеграл

$$D_{p,\alpha}(u, g) = \iint_g y^\alpha \left\{ \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|^p + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right|^p \right\} dx dy, \quad 1 < p < \infty, 0 \leq \alpha < p - 1.$$

\* Аналогичные предложения имеются в работах <sup>(3,9)</sup>.

Класс функций, обладающих перечисленными свойствами, обозначим символом  $\hat{D}_{p,\alpha}(g)$ . Из суммируемости функции  $u(x, y)$  и ее обобщенных производных внутри  $g$  следует справедливость утверждения (7): функция  $u(x, y)$  эквивалентна функции  $u_0(x, y)$ , которая абсолютно непрерывна внутри  $g$  почти на всех прямых, параллельных осям координат, и обобщенные производные функции  $u(x, y)$  совпадают с обычными производными функции  $u_0(x, y)$ .

В дальнейшем под  $u(x, y)$  подразумевается функция  $u_0(x, y)$ .

З а м е ч а н и е. В наших вычислениях используется неравенство Харди (8)

$$\int_a^b \frac{dx}{(x-a)^{p-\alpha}} \left| \int_a^x f(\xi) d\xi \right|^p \leq c \int_a^b (x-a)^\alpha |f(x)|^p dx, \quad c = \left( \frac{p}{p-1-\alpha} \right)^p. \quad (3)$$

**Теорема 1.** Функция  $u(x, y)$  обладает при  $y=0$  граничными значениями  $\varphi(x)$  в смысле сходимости почти всюду:  $\lim_{y \rightarrow 0} u(x, y) = \varphi(x)$  почти при всех  $x \in (0, 1)$ .

Одновременно функция  $\varphi(x)$  принадлежит  $L_p(0, 1)$  и является пределом  $u(x, y)$  в смысле сходимости в  $p$ -среднем:

$$\lim_{y \rightarrow 0} \int_0^1 |u(x, y) - \varphi(x)|^p dx = 0.$$

Доказательство основано на суммируемости  $du/dx$ ,  $du/du$  в промежутках  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$  почти для всех  $y, x$  соответственно.

Для удобства формулировок условимся называть предел  $\lim_{y \rightarrow 0} u(x, y)$ , если таковой существует (хотя бы в смысле сходимости почти всюду), следом функции  $u(x, y)$  при  $y=0$ .

**Теорема 2.** Для того чтобы функция  $\varphi(x)$  была следом функции  $u(x, y) \in \hat{D}_{p,\alpha}(g)$ , необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия:

1)  $\varphi(x) \in L_p(0, 1)$ ;

$$2) A_{p,\alpha}(\varphi) = \int_0^1 dh \int_0^{1-h} \frac{|\varphi(x+h) - \varphi(x)|^p}{h^{p-\alpha}} < \infty. \quad (A)$$

Необходимость. Поскольку суммируемость  $\varphi(x)$  следует из теоремы 1, нам остается проверить условие (A).

Почти при всех  $(x, h)$  из треугольника  $Q \{0 < x < 1, 0 < h < 1-x\}$  мы имеем

$$\begin{aligned} |\varphi(x+h) - \varphi(x)|^p &= \left| \int_0^h \frac{\partial u(x, \eta)}{\partial \eta} d\eta + \int_x^{x+h} \frac{\partial u(\xi, h)}{\partial \xi} d\xi + \int_h^0 \frac{\partial u(x+h, \eta)}{\partial \eta} d\eta \right|^p \leq \\ &\leq 3^{p-1} \left\{ \left| \int_0^h \frac{\partial u(x, \eta)}{\partial \eta} d\eta \right|^p + \left| \int_x^{x+h} \frac{\partial u(\xi, h)}{\partial \xi} d\xi \right|^p + \left| \int_0^h \frac{\partial u(x+h, \eta)}{\partial \eta} d\eta \right|^p \right\}. \end{aligned}$$

Неравенство Харди позволяет убедиться, что существуют интегралы по треугольнику  $Q$  от слагаемых в правой части, умноженных на  $h^{\alpha-p}$ . Производя подсчеты, приходим к неравенству  $A_{p,\alpha}(\varphi) \leq c \cdot 3^{p-1} D_{p,\alpha}(u)$ .

Достаточность. Пусть на отрезке  $I \{0 < x < 1\}$  задана суммируемая функция  $\varphi(x)$ , удовлетворяющая условию (A). Используя



построение Гальярдо (5), определим  $u(x, y)$  в треугольнике  $Q$  равенством

$$u(x, y) = \frac{1}{y} \int_x^{x+y} \varphi(\xi) d\xi. \quad (4)$$

С помощью неравенства (3) после выкладок получим

$$D_{p,\alpha}(u, Q) \leq 2cA_{p,\alpha}(\varphi).$$

Для доопределения функции (4) в квадрате  $g$  используем тот факт, что четное продолжение функции  $\varphi(x)$  относительно концов отрезка не меняет ее класса, т. е. для продолженной функции  $\Phi(x)$  интеграл  $A_{p,\alpha}(\Phi)$  остается конечным. При доказательстве полезно записать интеграл  $A_{p,\alpha}(\Phi, (a, b))$  по промежутку  $(a, b)$  в симметричном виде

$$A_{p,\alpha}(\Phi, (a, b)) = \frac{1}{2} \int_a^b \int_a^b \frac{|\Phi(t) - \Phi(\tau)|^p}{|t - \tau|^{p-\alpha}} dt d\tau.$$

После четного продолжения функции  $\varphi(x)$  вправо формула  $u(x, y) = \frac{1}{y} \int_x^{x+y} \varphi(\xi) d\xi$  дает искомое доопределение, для которого  $D_{p,\alpha}(u, g) \leq 8cA_{p,\alpha}(\varphi)$ .

Замечание. Теоремы 1 и 2 переносятся почти без изменений в доказательствах на  $n$ -мерный куб.

В дальнейшем класс суммируемых функций  $\varphi(x)$ , обладающих конечным интегралом  $A_{p,\alpha}(\varphi, (a, b))$ , будем обозначать через  $\hat{A}_{p,\alpha}(a, b)$ . Отметим «свойство локальности» для этого класса: если функция  $\varphi(x)$  принадлежит классу в окрестности каждой точки промежутка, то она принадлежит ему и в промежутке.

2. Перенесем полученный результат на функционал (1). Гладкость границы  $\Gamma$  мы считаем достаточной для введения в пограничной полосе  $G_\delta$  такой системы координат  $(s, \rho)$ , что  $\rho(0 < \rho < \delta)$  — длина нормали к  $\Gamma$ ;  $s(0 \leq s \leq s_0)$  — расстояние вдоль  $\Gamma$  от фиксированной точки до основания этой нормали ( $s_0$  — длина  $\Gamma$ ), и преобразование  $s = s(x, y)$ ,  $\rho = \rho(x, y)$  представляет билипшицево отображение  $G_\delta$  на некоторое круговое кольцо.

Такие условия выполняются, например, в случае, когда граница  $\Gamma$  обладает непрерывной кривизной ( $\Gamma \in C^2$ ). Возьмем на  $\Gamma$  точку  $(\tilde{s}, 0)$  и рассмотрим часть  $\tilde{G}_\delta$  полосы  $G_\delta$ , заключенную между нормалью  $\tilde{s}$  и  $\tilde{s} + \delta$ . В локальных координатах  $X = s - \tilde{s}$ ,  $Y = \rho$  мы получим квадрат  $g_\delta$  со стороной  $\delta$ . Функционал  $D_{p,\alpha}(u, \tilde{G}_\delta)$  записывается в виде

$$D_{p,\alpha}(u, \tilde{G}_\delta) = \iint_{\tilde{G}_\delta} \sigma[x(s, \rho), y(s, \rho)] |\text{grad } u|^p \left| \frac{D(x, y)}{D(s, \rho)} \right| ds d\rho$$

и допускает оценку

$$a_1 D_{p,\alpha}(u, g_\delta) \leq D_{p,\alpha}(u, \tilde{G}_\delta) \leq a_2 D_{p,\alpha}(u, g_\delta).$$

В квадрате  $g_\delta$  действуют теоремы 1 и 2, в силу полученной оценки они переносятся на  $\tilde{G}_\delta$ , а по свойству локальности и на  $G_\delta$ . Таким образом,  $u(x, y)$  имеет на  $\Gamma$  граничное значение  $\varphi(s)$  в смысле сходимости почти всюду\* по нормальям, и мы получаем необходимое условие принадлежности  $u(x, y)$  к  $D_{p,\alpha}(G)$  в виде неравенства (2).

\* «Почти всюду» в смысле граничной меры.

Для доказательства достаточности этого соотношения следует обеспечить прежде всего согласование различных локальных продолжений граничной функции. Это согласование имеет место, так как определено продолжения

$$U(s, \rho) = \frac{1}{\rho} \int_s^{s+\rho} \varphi(\xi) d\xi$$

имеет в  $G_\delta$  инвариантный смысл, не зависящий от выбора локальной системы координат. Положив теперь

$$u(x, y) = \begin{cases} U(\rho, s) & \text{в } G_{\delta/2}, \\ \frac{2}{\delta} \mu(\rho) \int_s^{s+\delta/2} \varphi(\xi) d\xi & \text{в } G_\delta - G_{\delta/2}, \\ 0 & \text{в } G - G_\delta, \end{cases}$$

где  $\mu(\rho)$  — дважды непрерывно дифференцируемая функция, равная единице при  $0 \leq \rho \leq \delta/2$  и нулю при  $\rho \geq \delta$ , можно убедиться, что  $u(x, y) \in \hat{D}_{p,\sigma}(G)$ . Это завершает доказательство основной теоремы.

Я глубоко признателен В. И. Кондрашову за постановку задачи.

Московский инженерно-физический институт

Поступило  
9 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>2</sup> С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 38, 244 (1951). <sup>3</sup> Л. Д. Кудрявцев, Продолжение функций и вложение классов функций, Докторская диссертация, Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 1956. <sup>4</sup> Л. Н. Слободецкий, В. М. Бабищ, ДАН, 106, 604 (1956). <sup>5</sup> E. Gagliardo, Rend. Semin. Mat. Padova, V, XXVII, 284 (1957). <sup>6</sup> А. А. Вошарин, ДАН, 117, № 5 (1957). <sup>7</sup> J. Deny, J. L. Lions, Ann. de l'Institut Fourier, 5, 305 (1955). <sup>8</sup> А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939, стр. 77. <sup>9</sup> М. И. Виношик, Матем. сборн., 35, № 3, 513 (1953).



МАТЕМАТИКА

А. Дж. ЛОВАТОР (А. J. LONWATER)

**О ТЕОРЕМАХ ГРОССА И ИВЕРСЕНА**

(Представлено академиком П. С. Александровым 24 II 1959)

Далеко идущие обобщения теоремы Пикара были одновременно даны Гроссом <sup>(1,2)</sup> и Иверсенем <sup>(3-5)</sup>. Установление этих результатов требует введения понятия предельного множества.

Пусть  $w = f(z)$  — функция, определенная в области  $D$ , точка  $P$  лежит на границе  $\text{Fr } D$  области  $D$ . Мы скажем, что точка  $w = \alpha$  принадлежит предельному множеству  $C(f, P)$  функции  $f(z)$  в  $P$ , если существует последовательность  $\{z_n\}$  в  $D$  такая, что  $z_n \rightarrow P$  и  $f(z_n) \rightarrow \alpha$ . Множество  $C(f, P)$  замкнуто, а в случае непрерывности  $f(z)$  связно. В дальнейшем достаточно рассматривать в качестве области  $D$  единичный круг  $|z| < 1$ , а  $P = e^{i\theta}$  — точка окружности  $K: |z| = 1$ . Подмножество множества  $C(f, e^{i\theta_0})$  называется граничным предельным множеством для  $f(z)$  в  $e^{i\theta_0}$  и обозначается через  $C_B(f, e^{i\theta_0})$ , если оно определяется следующим образом: для произвольного  $\eta > 0$  образуем множество

$$C(f, 0 < |\theta - \theta_0| < \eta) = \bigcup_{0 < |\theta - \theta_0| < \eta} C(f, e^{i\theta}) \quad (1)$$

и определяем  $C_B(f, e^{i\theta_0})$ , как пересечение

$$C_B(f, e^{i\theta_0}) = \bigcap_{\eta > 0} \bar{C}(f, 0 < |\theta - \theta_0| < \eta), \quad (2)$$

где через  $\bar{C}(f, 0 < |\theta - \theta_0| < \eta)$  обозначено замыкание множества (1).

Иверсенем доказана <sup>(1,2)</sup> следующая теорема.

**Теорема 1.** Если  $f(z)$  мероморфна в  $|z| < 1$ , то для каждой точки  $e^{i\theta}$  на  $K: |z| = 1$

$$\text{Fr } C(f, e^{i\theta}) \subseteq C_B(f, e^{i\theta}). \quad (3)$$

В теореме 2, так называемой теореме Гросса — Иверсена, дается связь между (3) и теоремой Пикара:

**Теорема 2.** В продолжениях теоремы 1 функция  $f(z)$  принимает каждое значение из  $C(f, e^{i\theta}) - C_B(f, e^{i\theta})$  за исключением, быть может, двух, бесконечное число раз в любой окрестности  $e^{i\theta}$ . Если имеются исключительные значения, то они являются асимптотическими значениями для  $f(z)$  в  $e^{i\theta}$ .

Рассмотрим произведение Бляшке  $B(z)$  такое, что каждая точка  $K$  является предельной для нулей  $B(z)$ ; ясно, что  $C(B, e^{i\theta})$  и  $C_B(B, e^{i\theta})$  совпадают, так как для каждой точки  $P \in K$  имеем  $C(B, P) = \{w \mid w \leq 1\}$ . Далее, очевидно, что  $C(B, e^{i\theta}) - C_B(B, e^{i\theta})$  пусто для всех  $e^{i\theta}$ , т. е. в этом случае теорема 2 бессодержательна.

Для получения содержательного распространения теоремы на случай неизолированных особенностей используем радиальное предельное множество  $C_\rho(f, e^{i\theta})$ , которое определяется совершенно так же, как и  $C(f, e^{i\theta})$ , за исключением того, что от последовательности  $\{z_n\}$  требуется, чтобы она лежала на радиусе, проведенном к  $e^{i\theta}$ . Если  $E$  — произвольное множество на  $K$ , полагаем

$$C_\rho(f, 0 < |\theta - \theta_0| < \eta, E) = \bigcup_{\substack{0 < |\theta - \theta_0| < \eta \\ e^{i\theta} \in E}} C_\rho(f, e^{i\theta}) \quad (4)$$

для произвольного  $\eta > 0$  и затем определяем радиальное граничное предельное множество по отношению к  $E$  как

$$C_{R-E}(f, e^{i\theta_0}) = \bigcap_{\eta > 0} \bar{C}_\rho(f, 0 < |\theta - \theta_0| < \eta, E). \quad (5)$$

Мы здесь покажем, что предыдущие работы автора <sup>(6-9)</sup> содержат ряд обобщений теорем 1 и 2. Из теоремы Каратеодори <sup>(10)</sup> легко следует, что если  $E$  — множество линейной меры нуль, то

$$\text{Fr} C(f, e^{i\theta}) \subseteq C_{R-E}(f, e^{i\theta}) \quad (6)$$

для всех  $e^{i\theta}$  на  $K$ .

Мы скажем, что ограниченная и аналитическая в  $|z| < 1$  функция  $f(z)$  принадлежит классу  $(A)$  в  $|z| < 1$ , если ее радиальные пределы по модулю равны 1 почти всюду на  $K$ . Фростман <sup>(11)</sup> доказал, что каждая функция класса  $(A)$ , не являющаяся константой или конечным произведением Бляшке, принимает бесконечное число раз каждое значение из  $|\omega| < 1$  за исключением, быть может, множества емкости нуль. Из этого результата методами, развитыми в <sup>(6,7)</sup>, мы получаем следующий результат:

**Теорема 3.** Если  $f(z)$  мероморфна в  $|z| < 1$ , а  $E$  — произвольное множество меры нуль на  $|z| = 1$ , то каждое значение из  $C(f, e^{i\theta}) = C_{R-E}(f, e^{i\theta})$ , за возможным исключением множества емкости нуль, принимается  $f(z)$  в любой окрестности  $e^{i\theta}$ . В случае существования исключительных значений эти значения являются асимптотическими либо в  $e^{i\theta}$ , либо в точках, сколь угодно близких к  $e^{i\theta}$ .

Заметим, что теорема 3 наилучшая в том смысле, что если  $E_\omega$  — любое замкнутое множество емкости нуль, можно построить функцию  $f(z)$ , имеющую  $E_\omega$  своим исключительным множеством в смысле теоремы 3.

Действительно, обозначим через  $G$  область  $\{|\omega| < 1\} - E_\omega$ , а через  $R_\omega$  универсальную поверхность наложения  $G$ ; тогда можно найти функцию  $z = z(\omega)$ , отображающую  $R_\omega$  конформно на  $|z| < 1$ . Известно, что функция  $\omega = f(z)$  — обратная к  $z(\omega)$  — принадлежит классу  $(A)$  с совершенным множеством особенностей  $E_0$  меры нуль на  $K$ . Принимая в теореме 3 за множество  $E$  множество  $E_0$ , видим, что теорема является наилучшей. Далее мы рассмотрим возможность уменьшения размеров исключительного множества, дозволяемого теоремой 3. Мы используем следующий аналог <sup>(9)</sup> теоремы Фростмана, упомянутой выше.

**Теорема 4.** Пусть  $\omega = f(z)$  принадлежит классу  $(A)$  в  $|z| < 1$  и пусть модуль ее  $|f(re^{i\theta})|$  имеет радиальный предел 1 для всех  $e^{i\theta}$  на  $|z| = 1$  за возможным исключением множества емкости нуль. Тогда, если  $f(z)$  не является константой или конечным произведением Бляшке,  $f(z)$  принимает бесконечное число раз каждое значение в  $|\omega| < 1$ , за исключением, быть может, одного.

С помощью теоремы 4 и методов <sup>(6)</sup> можно доказать следующую теорему:

**Теорема 5.** Пусть  $f(z)$  мероморфна в  $|z| < 1$ ,  $E$  — произвольное множество емкости нуль на  $|z| = 1$ . Тогда каждое значение из  $C(f, e^{i\theta}) = C_{R-E}(f, e^{i\theta})$  принимается в любой окрестности  $e^{i\theta}$ , за возможным исключением конечного числа точек.

Остается неизвестным, можно ли исключительное множество, дозволяемое теоремой 5, свести к двум точкам.

Мичиганский университет  
Энн-Арбор, США

Поступило  
18 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Gross, Monatsh. f. Math. u. Phys., 29 (1918). <sup>2</sup> W. Gross, Math. Zs., 2 (1918). <sup>3</sup> F. Iversen, Thèse, Helsingfors, 1914. <sup>4</sup> F. Iversen, Öfv. Finska Vet.-Soc. Förh., 58A (1915—16). <sup>5</sup> F. Iversen, ibid., 44A (1921). <sup>6</sup> A. J. Lohwater, Duke Math. J., 19 (1952). <sup>7</sup> A. J. Lohwater, C. R., 237 (1953). <sup>8</sup> A. J. Lohwater, Ann. Acad. Sci. Fennicae A. J., 229 (1956). <sup>9</sup> A. J. Lohwater, ibid., 250/22 (1958). <sup>10</sup> C. Carathéodory, Comm. Math. Helv., 19 (1946—47). <sup>11</sup> O. Frostman, Thèse (1935).



А. А. МАЛЬЦЕВ

# ТЕОРЕМА ДВОЙСТВЕННОСТИ ДЛЯ НЕЗАМКНУТЫХ МНОЖЕСТВ В МНОГООБРАЗИЯХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 24 II 1959)

**Теорема.** Пусть  $M^n$  — ориентируемое  $n$ -мерное гомологическое многообразие, ациклическое в размерностях  $q$  и  $q+1$  по произвольной области коэффициентов. Тогда для любого  $A \subset M^n$  и  $B = M^n \setminus A$  группы  $\nabla^p A$  и  $\Delta^q B$ , где  $p$  и  $q$  — неотрицательные целые числа, дающие в сумме  $n-1$ , изоморфны между собой.

При этом группа  $\Delta^q B$  — обычная группа истинных циклов с компактными носителями по заданной области коэффициентов. Группа  $\nabla^p A$ , определяемая ниже, в случае замкнутого многообразия определена внутренне, в случае же открытого зависит от самого многообразия, хотя и весьма просто. Легко видеть, что последнее условие необходимо.

Аналогичная теорема в случае замкнутого многообразия и дискретной группы коэффициентов доказана К. А. Ситниковым <sup>(1)</sup>.

Доказательство теоремы наиболее просто следует из доказательства К. А. Ситникова дуализируемости в замкнутом многообразии группы так называемых сильных гомологий <sup>(2)</sup>, поэтому мы изложим лишь изменения в этом доказательстве. Доказательство ведется для случая замкнутого многообразия, так как в случае открытого многообразия нужно лишь ограничиться рассмотрением циклов с компактными в  $M^n$  носителями.

1. Группа  $\nabla^p A$ . Пусть  $\alpha$  — произвольный замкнутый звездно-конечный комплекс,  $z^p$  — бесконечный  $p$ -мерный  $\nabla$ -цикл на  $\alpha$ .

**Определение.** Цикл  $z^p$  комплекса  $\alpha$  называется слабо гомологичным нулю на  $\alpha$ ,  $z^p \approx 0$ , если цикл  $J_Q z^p$ , высеченный из  $z^p$  произвольным конечным замкнутым подкомплексом  $Q$ , гомологичен нулю на  $Q$ ,  $J_Q z^p \sim 0$ .

Циклы, слабо гомологичные нулю, образуют подгруппу группы бесконечных  $\nabla$ -циклов комплекса  $\alpha$ . Соответствующую фактор-группу обозначим  $\nabla^p \alpha$  и назовем группой слабых гомологий  $\alpha$ .

**Замечание.** Пусть  $Q_n$  — конечные замкнутые подкомплексы  $\alpha$ ,  $\alpha = \bigcup_1^\infty Q_n$ ;  $Q_n \subset Q_{n+1}$  и  $J_{Q_n} z^p \sim 0$  на  $Q_n$  для любого  $n$ . Тогда  $z^p$  слабо гомологичен нулю на  $\alpha$ .

2. Рассматриваем звездно-конечные открытые покрытия множества  $A$ . Пусть покрытие  $\beta$  следует за покрытием  $\alpha$ . Гомоморфизм, сопряженный некоторому сдвигу  $\partial_\alpha^\beta$  нерва  $\beta$  в нерв  $\alpha$ , обозначим  $\pi_\beta^\alpha$ . Тогда из  $z^p \approx 0$  на  $\alpha$  следует  $\pi_\beta^\alpha z^p \approx 0$  на  $\beta$ . Действительно, возьмем произвольный конечный замкнутый подкомплекс  $Q$  комплекса  $\beta$ . При сдвиге  $\partial_\alpha^\beta$  ему соответствует подкомплекс  $R$ . Сдвиг  $\partial_\alpha^\beta$ , рассматриваемый лишь на  $Q$ , обозначим  $\partial_Q^\alpha$ , а сопряженный ему гомоморфизм  $\pi_Q^\alpha$ . Тогда

$$\pi_Q^\alpha J_R t^p = J_Q \pi_\beta^\alpha t^p; \quad (1)$$

$$\pi_Q^\alpha \nabla_R t^{p-1} = \pi_Q^\alpha \nabla t^{p-1}. \quad (2)$$

Но  $z \approx 0$  на  $\alpha$ . Следовательно,  $J_R z^p = \nabla_R x^{p-1}$ ,  $\pi_Q^\alpha J_R z^p = \pi_Q^\alpha \nabla_R x^{p-1}$ , откуда по (2),  $\pi_Q^\alpha J_R z^p = \pi_Q^\alpha \nabla x^{p-1} = \nabla_Q \pi_Q^\alpha x^{p-1}$  и, по (1),  $J_Q \pi_Q^\alpha z^p = \nabla_Q \pi_Q^\alpha x^{p-1}$ , что и требовалось.

Гомоморфизмы, сопряженные различным сдвигам  $\beta$  в  $\alpha$ , определяют сильно, а тем более слабо, гомологичные между собой циклы. Поэтому возможно дать следующее определение: Предельная группа прямого спектра  $\nabla^p A = \{\nabla^p \alpha, \pi_\beta^\alpha\}$  называется группой слабых гомологий множества  $A$ .

3. Группа  $\nabla_{\text{вн}}^p A$ . Рассматриваются триангуляции окрестностей множества  $A$  в  $M^n$ . Конструкция п. 1 определяет на каждой такой триангуляции группу слабых гомологий  $\nabla^p \tau$ . Если триангуляция  $\tau'$  следует за триангуляцией  $\tau$ , то оператор  $\nabla$ -подразделения  $S_\tau^\tau$ , сопряженный произвольному сдвигу  $\tau'$  в  $\tau$ , порождает гомоморфизм группы бесконечных циклов  $\tau$  в группу бесконечных  $\nabla$ -циклов  $\tau'$ . Аналогично п. 2 доказываем, что он определяет и гомоморфизм групп слабых гомологий.

Соответствующий спектр обозначим  $\nabla_{\text{вн}}^p A$  и назовем внешней группой слабых гомологий множества  $A$ .

4. Изоморфизм  $\nabla_{\text{вн}}^p A = \nabla^p A$ . Пусть  $u^p$  — цикл из  $\nabla_{\text{вн}}^p A$ ,  $u^p \in \tau$ . Покрытие тела  $\lambda$  триангуляции  $\tau$  главными звездами вершин порождает покрытие самого  $A$ , нервом которого является замкнутый подкомплекс  $\omega_\tau$  комплекса  $\tau$ . Оператор высекающей подтриангуляцией  $\omega_\tau$  порождает гомоморфизм  $J: \nabla_{\text{вн}}^p A \rightarrow \nabla^p A$ . Эпиморфность его следует из эпиморфности соответствующего отображения групп бесконечных циклов.

Докажем его мономорфность. Итак,  $Ju^p \approx 0$  в  $A$ ;  $u^p$  лежит на  $\tau$ ,  $Ju^p$  — на  $\omega_\tau$ . По условию, существует покрытие  $\omega$ , вписанное в  $\omega_\tau$ , и сдвиг  $\tilde{\omega}_{\omega_\tau}^\omega$ , такие, что  $\pi_{\omega_\tau}^\omega Ju^p \approx 0$  на  $\omega$ . По теореме Чеха, покрытие  $\omega$  можно продолжить до покрытия  $\Omega$  некоторой окрестности  $\lambda$  такого, что нервы  $\omega$  и  $\Omega$  изоморфны. Выберем  $\Omega$ , кроме того, вписанным в  $\tau$ . Сдвиг  $\tilde{\omega}_\tau^\Omega$  в силу естественного изоморфизма  $\omega$  и  $\Omega$  можно рассматривать как сдвиг  $\tilde{\omega}_\tau^\Omega$ , точнее, как  $\tilde{\omega}_{\omega_\tau}^\Omega$ . Поэтому  $\pi_\Omega^\tau Ju^p = \pi_\Omega^\tau u^p$ . Возьмем триангуляцию  $\tau' > \Omega$  множества  $\lambda$ . Сдвиг  $\tau'$  в  $\Omega$  обозначим  $\tilde{\omega}_\Omega^{\tau'}$ . Тогда  $\tilde{\omega}_\tau^{\tau'} = \tilde{\omega}_\tau^\Omega \tilde{\omega}_\Omega^{\tau'}$  — сдвиг  $\tau'$  в  $\tau$ , и, следовательно,  $\pi_{\tau'}^\tau u^p = \pi_{\tau'}^\Omega \pi_\Omega^\tau u^p$ . Но  $\pi_{\tau'}^\tau Ju^p \approx 0$  на  $\Omega$ , следовательно,  $\pi_{\tau'}^\tau u^p = \pi_{\tau'}^\Omega \pi_\Omega^\tau Ju^p \approx 0$  на  $\tau$ , что и требовалось.

5. Группа  $\Delta_{\text{вн}}^p A$ . Бесконечный  $\Delta$ -цикл  $u^p$  триангуляции  $\tau$  окрестности  $\lambda$  множества  $A$  назовем слабо гомологичным нулю на  $\tau$ ,  $u^p \approx 0$ , если цикл  $J_Q u^p$ , высекаемый из  $u^p$  произвольной конечной открытой подтриангуляцией  $Q$ , гомологичен нулю на  $Q$  в обычном смысле,  $J_Q u^p \sim 0$ . Оператор  $\Delta$ -подразделения  $S_\tau^{\tau'}$ , где  $\tau' > \tau$ , определенный формулой  $S_\tau^{\tau'} x, t_\tau = (x, t)$ ,  $t$  — носитель  $t_\tau$  в  $\tau$ , является гомоморфизмом группы бесконечных  $\Delta$ -циклов  $\tau$  в группу бесконечных  $\Delta$ -циклов  $\tau'$ . Покажем, что  $S_\tau^{\tau'}$  является и гомоморфизмом слабых групп гомологий.

Если  $\tau'$  — точное подразделение  $\tau$ , то утверждение очевидно. Более того,  $S_\tau^{\tau'}$  в этом случае является изоморфизмом. Поэтому из справедливости утверждения для  $\tau$  и  $\tau''$ , где  $\tau''$  — точное подразделение  $\tau'$ , следует справедливость для  $\tau$  и  $\tau'$ .

По геометрической лемме К. А. Ситникова, существует последовательность  $\tau = \tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \dots$  точных подразделений триангуляции  $\tau$  и последовательность  $\bar{Q}_0 \subset \bar{Q}_1 \subset \dots, \bar{Q}_n \subset \tau_n$ , их конечных подкомплексов, дающих в сумме  $\tau''$ . Пусть  $Q$  — произвольный конечный открытый подкомплекс. Существует такое  $n$ , что  $Q \subset Q_n$ . Но  $\tau_n$  — точное подразделение  $\tau$ , поэтому  $J_{Q_n} S_{\tau_n}^{\tau'} u^p \sim 0$  на  $Q_n$ . Кроме того,  $Q_n$  — подкомплекс  $\tau''$ , так что  $J_{Q_n} S_{\tau_n}^{\tau'} u^p \sim 0$  на  $Q_n$ , откуда и  $J_Q S_\tau^{\tau'} u^p \sim 0$  на  $Q$ , т. е.  $S_\tau^{\tau'} u^p \approx 0$ .



Определение. Элементами группы  $\Delta_{\text{вн}}^r A$  являются  $r$ -мерные бесконечные  $\Delta$ -циклы триангуляций окрестностей  $A$ . Два цикла  $u' \in \tau', v' \in \tau''$  слабо гомологичны между собой, если существует триангуляция  $\tau$ , следующая и за  $\tau'$  и за  $\tau''$ , причем  $S_{\tau'}^r u' \approx S_{\tau''}^r v'$  на  $\tau''$ .

6. Изоморфизм  $\nabla_{\text{вн}}^p A = \Delta_{\text{вн}}^{n-p} A$ . Пусть  $u^p \in \tau$  — цикл из  $\nabla_{\text{вн}}^p A$ ;  $D^* u^p$  — двойственный ему звездный цикл на барицентрическом подразделении  $\tau_1$ . Рассматривая его как обычный цикл, сдвинем  $D^* u^p$  на  $\tau$ . Суммарный оператор обозначим  $D$ . Тогда  $SDu^p \sim DSu^p$ , где слева  $S$  обозначает оператор  $\Delta$ -подразделения, а справа  $S$  — оператор  $\nabla$ -подразделения из  $\tau$  в  $\tau' > \tau$ . Поэтому остается доказать лишь  $\nabla^p \tau = \Delta^{n-p} \tau$  — двойственность Пуанкаре для слабых гомологий.

Пусть  $Q$  — конечный замкнутый подкомплекс триангуляции  $\tau$ , а  $Q^*$  — сопряженный ему открытый подкомплекс комплекса  $\tau_1$ . Тогда верны соотношения

$$J_Q \cdot D^* t^p = D^* J_Q t^p; \quad D^* \nabla_Q t^{p-1} = \Delta_Q \cdot D^* t^{p-1},$$

из которых вытекает изоморфизм  $\nabla^p \tau = \Delta^{n-p} \tau_1$ , а вследствие изоморфности  $\Delta^{n-p} \tau_1$  и  $\Delta^{n-p} \tau$  и искомое равенство.

7. Изоморфизм  $\Delta_{\text{вн}}^{n-p} A = \Delta^{n-p-1} B$ . Рассматриваем триангуляцию  $\tau$  окрестности  $\lambda$  множества  $A$ . Представим  $\tau$  в виде  $\tau = \bigcup_1 \bar{Q}_n$ ;  $\bar{Q}_n \subset Q_{n+1}$ , где  $Q_n$  — конечный открытый подкомплекс  $\tau$ . Вводим обозначения:  $J_{Q_n} u^{q+1} = u_k^{q+1}$ ;  $\Delta u_k^{q+1} = z_k^q$ ;  $u_{k+1}^{q+1} - u_k^{q+1} = x_k^{q+1}$ . Дополнение  $M^n \setminus \lambda$  является компактом, лежащим в  $B$ . Сдвинем циклы  $z_k^q$  и цепи  $x_k^{q+1}$  по точкам в ближайшие точки  $M^n \setminus \lambda$ . В результате сдвига, как легко видеть, получаем  $\Delta$ -цикл с компактным носителем в  $B$ ,  $\Gamma u^{q+1} = \{\bar{z}_k^q, \bar{x}_k^{q+1}\}$ . Легко проверяется, что если  $u^{q+1} \approx 0$  на  $\tau$ , то  $\Gamma u^{q+1} \approx 0$  в  $B$ . Эпиморфность полученного гомоморфизма следует из эпиморфности отображения группы бесконечных циклов на группу сильных в смысле Ситникова гомологий. Докажем мономорфность отображения  $\Gamma$ .

Пусть цикл  $\Gamma u^{q+1} \sim 0$  в  $B$ .] Предполагаем все цепи симплициальными. Пусть  $\Delta y_k^{q+1} = \bar{z}_k^q$ . Пленку сдвига  $z_k^q$  в  $\bar{z}_k^q$  обозначим  $\pi_k^{q+1}$ . Мы можем предполагать, что она лежит вне  $Q$ . По ацикличности, цикл  $y_k^{q+1} - \pi_k^{q+1} - u_k^{q+1}$  гомологичен нулю в обычном смысле в  $M^n$ , т. е. существует такая конечная цепь  $v_k^{q+2}$ , что  $\Delta v_k^{q+2} = y_k^{q+1} - \pi_k^{q+1} - u_k^{q+1}$ . Существует точное подразделение  $\tau_k$  триангуляции  $\tau$  такое, что всякий симплекс  $\tau_k$ , пересекающийся с некоторым симплексом цепи  $v_k^{q+2}$ , целиком лежит на нем. Высечем из пленки  $v_k^{q+2}$  кусок, лежащий на  $\tau_k$ . Оператор вынесения  $J$  перестановочен с  $\Delta$ . Высечем затем из полученной пленки кусок, лежащий на подразделении  $Q_k^{(k)}$  в  $\tau_k$  подкомплекса  $Q_k$ . Оператор высечения тоже перестановочен с  $\Delta$ . Поэтому

$$\Delta J_{Q_k^{(k)}} v_k^{q+2} = J_{Q_k^{(k)}} J_{\tau_k} (y_k^{q+1} - \pi_k^{q+1} - u_k^{q+1}) = -J_{Q_k^{(k)}} S_{\tau_k}^r u_k^{q+1},$$

т. е.  $J_{Q_k^{(k)}} S_{\tau_k}^r u_1^{q+1} \sim 0$  на  $Q_k^{(k)}$ , а следовательно,  $J_{Q_k} u_k^{q+1} \sim 0$  на  $Q_k$ .

Теорема доказана.

Пользуясь доказанной теоремой, покажем инвариантность следующего определения локальной размерности:

Множество  $A \subset R^n$  имеет локальную размерность  $\leq r$ , если ко всякому открытому множеству  $U \subset R^n$  можно найти открытое  $V \subset U$  такое, что всякий истинный цикл размерности  $n - r - k$ ,  $k \geq 2$ , множества  $V \setminus A$  гомологичен нулю в  $U \setminus A$ .

Скажем, что слабый  $\nabla$ -цикл открытого подмножества  $A'$  множества  $A$  имеет замкнутый носитель, если он лежит на замкнутом в  $A$  подмножестве  $A'$ . Всякий цикл  $A'$  с замкнутым носителем можно продолжить на всё  $A$ , положив равным нулю вне  $A'$ . Поэтому, если  $A \subset R^n$ ,  $A' = A \cap V$ ,  $\bar{V} \subset U$ , то всякий цикл с замкнутым носителем  $A \cap V$  является циклом с компактным носителем в  $A \cap U$ . Применяя теорему двойственности, приводим определение размерности к следующему, инвариантному:

Множество  $A$  имеет размерность  $\leq r$ , если ко всякому открытому  $A' \subset A$  найдется открытое  $A'' \subset A'$  такое, что всякий слабый  $\nabla$ -цикл с замкнутым носителем  $A''$  размерности  $r + k$ ,  $r \geq 1$ , гомологичен нулю с замкнутым носителем в  $A'$ .

Введенная размерность не совпадает с урысоновской, как показывает пример двумерного множества в  $R^3$ , не разрезающего никакого трехмерного шара.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
19 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Ситников, ДАН, 96, № 5, 925 (1954). <sup>2</sup> К. А. Ситников, Матем. сборн., 34 (76), 3 (1954).

Р. Ф. МАТВЕЕВ

# О РЕГУЛЯРНОСТИ МНОГОМЕРНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ СЛУЧАЙНЫХ ПРОЦЕССОВ С ДИСКРЕТНЫМ ВРЕМЕНЕМ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 28 II 1959)

В работах <sup>(1, 4)</sup> выведены необходимые и достаточные условия регулярности  $n$ -мерных стационарных случайных процессов максимального ранга  $m = n$  и ранга  $m = 1$ . Ниже будут установлены необходимые и достаточные условия регулярности многомерного процесса ранга  $m$ . При этом существенно используется следующая теорема (см. <sup>(3)</sup>, теорема 11):

**Теорема 1.** *Чтобы стационарный процесс  $x(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$  был регулярным ранга  $m$ , необходимо и достаточно:*

- I. Спектральные функции  $F_{ij}(\lambda)$  абсолютно непрерывны.
- II. Ранг матрицы спектральных плотностей  $f(\lambda) = \|f_{ij}(\lambda)\|$  ( $f_{ij}(\lambda) = dF_{ij}(\lambda)/d\lambda$ ) равен  $m$  почти всюду.
- III. Матрица  $f(\lambda)$  допускает факторизацию, т. е.  $f(\lambda) = \Phi(\lambda) \Phi^*(\lambda)$ , где  $\Phi(\lambda) = \|\varphi_{jk}(\lambda)\|$ ,  $j = 1, 2, \dots, n$ ;  $k = 1, \dots, m$ ;  $\Phi^*(\lambda)$  — сопряженная к  $\Phi(\lambda)$ ;  $\varphi_{jk}(\lambda)$  являются граничными значениями аналитических внутри единичного круга функций  $\Gamma_{jk}(z)$  ( $z = re^{-i\lambda}$ ) при  $\rho \rightarrow 1$  класса  $H_2$  <sup>(5)</sup>.

Наше условие, имеющее более явный характер, имеет следующий вид (ср. <sup>(2)</sup> и <sup>(4)</sup>):

**Теорема 2.** *Для того чтобы  $n$ -мерный стационарный процесс  $x(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$  был регулярным ранга  $m$ , необходимы и достаточные условия:*

- I. Спектральные функции  $F_{ij}(\lambda)$  абсолютно непрерывны.
- II. Ранг матрицы  $f(\lambda) = \|f_{ij}(\lambda)\|$  равен  $m$  почти всюду.
- III. Существует главный минор  $M(\lambda)$  порядка  $m$  матрицы  $f(\lambda)$ , отличный от нуля почти всюду, и

$$\int_{-\pi}^{\pi} \log M(\lambda) d\lambda > -\infty.$$

Для определенности предположим, что матрица  $M(\lambda)$  есть  $S = \|f_{pq}(\lambda)\|$ ,  $p, q = 1, \dots, m$ , и обозначим через  $M_{ik}(\lambda)$  детерминант матрицы  $S_{ik}$ , получающейся заменой в  $S$  строки  $f_{kp}$ ,  $p = 1, \dots, m$ , на строку  $f_{ip}$ ,  $p = 1, \dots, m$ .

IV. Функции  $\theta_{ik}(\lambda) = M_{ik}(\lambda)/M(\lambda)$ ,  $i = m+1, \dots, n$ ;  $k = 1, \dots, m$ , являются граничными значениями функций класса  $N_\delta$  при некотором  $\delta > 0$ .

**Доказательство необходимости условий теоремы 2.** Пусть процесс  $x(t)$  регулярен ранга  $m$ . Тогда, как следует из <sup>(3)</sup>, существует главный минор  $M(\lambda)$  порядка  $m$  матрицы  $f(\lambda)$ , отличный от нуля почти всюду. Пусть для определенности его матрица будет  $\|f_{kl}(\lambda)\|$ ;  $k, l = 1, \dots, m$ .

Рассмотрим процессы  $x^{(1)}(t) = (x_1(t), \dots, x_m(t))$ ;  $x^{(2)}(t) = (x_{m+1}(t), \dots, x_n(t))$ . Нетрудно показать, что  $x^{(2)}(t)$  подчинен процессу  $x^{(1)}(t)$ ,



откуда следует существование функций  $\theta_{ik}(\lambda)$ ,  $k = 1, \dots, m$ ;  $i = m+1, \dots, n$ , таких, что (см. (3), теорема 6)

$$f_{ij}(\lambda) = \sum_{l,k=1}^m \theta_{ik}(\lambda) \overline{\theta_{jl}(\lambda)} f_{kl}(\lambda), \quad i, j = m+1, \dots, n; \quad (1)$$

$$f_{ik}(\lambda) = \sum_{l=1}^m \theta_{il}(\lambda) f_{lk}(\lambda), \quad i = m+1, \dots, n; k = 1, \dots, m.$$

Так как  $x(t)$  регулярен, то из теоремы 1 следует:

$$f_{ij}(\lambda) = \sum_{p=1}^m \varphi_{ip}(\lambda) \overline{\varphi_{jp}(\lambda)}, \quad i, j = 1, \dots, m, \quad (2)$$

где  $\varphi_{ip}(\lambda)$  — граничные значения для функций  $\Gamma_{ip}(z)$  класса  $H_2$ .

Из (1) и (2) получаем

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^m \varphi_{ip}(\lambda) \overline{\varphi_{kp}(\lambda)} &= \sum_{l=1}^m \theta_{il}(\lambda) \sum_{p=1}^m \varphi_{lp}(\lambda) \overline{\varphi_{kp}(\lambda)} = \\ &= \sum_{p=1}^m \left( \sum_{l=1}^m \theta_{il}(\lambda) \varphi_{lp}(\lambda) \right) \overline{\varphi_{kp}(\lambda)}, \quad i = m+1, \dots, n; k = 1, \dots, m. \end{aligned}$$

Поскольку минор  $M(\lambda) = |\det \|\varphi_{pq}(\lambda)\|||^2$ ,  $p, q = 1, \dots, m$ , отличен от нуля почти всюду, имеет место

$$\sum_{l=1}^m \theta_{il}(\lambda) \varphi_{lp}(\lambda) = \varphi_{ip}(\lambda), \quad p = 1, \dots, m; i = m+1, \dots, n.$$

Если обозначить  $\tilde{M}(\lambda) = \det \|\varphi_{pq}(\lambda)\|$ ;  $p, q = 1, \dots, m$ , то отсюда получаем, что  $\theta_{il}(\lambda) = \frac{\tilde{M}_{il}(\lambda)}{\tilde{M}(\lambda)} = \frac{M_{il}(\lambda)}{M(\lambda)}$ , где  $\tilde{M}_{il}(\lambda)$  получается из  $\tilde{M}(\lambda)$  заменой  $i$ -й строки на строку, состоящую из  $\varphi_{ip}(\lambda)$ ,  $p = 1, \dots, m$ . Функции  $\tilde{M}_{il}(\lambda)$  являются граничными значениями аналитических функций класса  $H_{2/m}$ , откуда функции  $\theta_{il}(\lambda)$  являются граничными значениями для функций класса  $N_{2/m}$  (ср. (2)).

Доказательство достаточности условий теоремы 2. Рассмотрим случайный процесс  $x(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$ , у которого спектральные функции  $F_{ij}(\lambda)$  абсолютно непрерывны, матрица спектральных плотностей имеет ранг  $m$  почти всюду и существует главный минор  $M(\lambda)$  (пусть, для определенности, его матрица есть  $\|f_{kl}(\lambda)\|$ ,  $k, l = 1, \dots, m$ ), отличный от нуля почти всюду, такой что

$$\int_{-\pi}^{\pi} \log M(\lambda) d\lambda > -\infty.$$

Пусть, кроме того, функции  $M_{il}(\lambda)/M(\lambda) = \theta_{il}(\lambda)$ ,  $i = m+1, \dots, n$ ;  $l = 1, \dots, m$ , где  $M_{il}(\lambda)$  определены выше, являются граничными значениями функций  $\Theta_{il}(z)$  класса  $N_\delta$ ,  $\delta > 0$ .

Нетрудно показать, что из сформулированных выше условий (ср. (3)) следует регулярность процесса  $x^{(1)}(t) = (x_1(t), \dots, x_m(t))$  и соотношения (1). Как известно (5), функции  $\Theta_{il}(z)$  имеют вид

$$\Theta_{il}(z) = \frac{B_{il}^{(1)}(z)}{B_{il}^{(2)}(z)} d(\theta_{il}; z) g_{il}(z),$$

где  $B_{il}^{(1)}(z)$ ,  $B_{il}^{(2)}(z)$  — функции Бляшке, составленные по нулям, соответственно полюсам  $\theta_{il}(z)$ ;

$$d(\theta_{il}, z) = \exp \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} \log |\theta_{il}(\lambda)| \frac{e^{-i\lambda} + z}{e^{-i\lambda} - z} d\lambda \right\};$$

$$g_{il}(z) = \exp \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-i\lambda} + z}{e^{-i\lambda} - z} \sigma_{il}(d\lambda) \right\},$$

$\sigma_{il}(\cdot)$  — конечная сингулярная обобщенная мера.

Введем функцию

$$D(z) = \prod_{i=m+1}^n \prod_{l=1}^m B_{il}^{(2)}(z) g_{il}^{-}(z),$$

где

$$g_{il}^{-}(z) = \exp \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-i\lambda} + z}{e^{-i\lambda} - z} \sigma_{il}^{-}(d\lambda) \right\},$$

$\sigma_{il}^{-}(\cdot)$  — отрицательная часть меры  $\sigma_{il}(\cdot)$ .

Функция  $D(z)$  — аналитическая при  $|z| < 1$ , и ее граничное значение  $|D(e^{-i\lambda})| = 1$  для почти всех  $\lambda$ . Поскольку  $x^{(1)}(t) = (x_1(t), \dots, x_m(t))$  регулярен, его матрица спектральных плотностей допускает факторизацию:

$$f_{kl}(\lambda) = \sum_{p=1}^m \varphi_{kp}(\lambda) \overline{\varphi_{lp}(\lambda)}, \quad k, l = 1, \dots, m.$$

Положим

$$\psi_{ik}(\lambda) = \begin{cases} \varphi_{ik}(\lambda) D(e^{-i\lambda}), & i, k = 1, \dots, m; \\ \sum_{p=1}^m \theta_{ip}(\lambda) \varphi_{pk}(\lambda), & k = 1, \dots, m; i = m+1, \dots, n. \end{cases}$$

Легко видеть, что

$$f_{ij}(\lambda) = \sum_{p=1}^m \psi_{ip}(\lambda) \overline{\psi_{jp}(\lambda)}, \quad i, j = 1, \dots, n.$$

Далее:

$$\int_{-\pi}^{\pi} f_{ii}(\lambda) d\lambda = \int_{-\pi}^{\pi} \sum_{p=1}^m |\psi_{ip}(\lambda)|^2 d\lambda < \infty;$$

отсюда следует, что функции  $\psi_{ik}(\lambda)$  являются граничными значениями аналитических функций класса  $H_2$ , а процесс  $x(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$  регулярен.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
15 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Засухин, ДАН, 33, 435 (1941). <sup>2</sup> Ю. А. Розанов, ДАН, 125, № 2 (1959).  
<sup>3</sup> Ю. А. Розанов, Усп. матем. наук, 13, в. 2 (1958). <sup>4</sup> N. Wiener, P. Masani, Теория вероятностей и ее применения, 4, в. 2 (1959). <sup>5</sup> И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, М.—Л., 1950.

В. ПОНОМАРЕВ

# ОБ ОТКРЫТЫХ ОТОБРАЖЕНИЯХ НОРМАЛЬНЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 26 III 1959)

1. В этой работе доказываются две теоремы об открытых отображениях (теоремы 1 и 2) и даются усиления (теоремы 3 и 4) ранее доказанных мною <sup>(1)</sup> теорем. Терминология и обозначения те же, что в <sup>(1)</sup>.

Теорема 1. Пусть  $f$  — непрерывное однозначное, одновременно открытое и замкнутое отображение нормального пространства  $X$  на нормальное пространство  $Y$  с бикомпактными прообразами  $f^{-1}y$  всех точек  $y \in Y$ . Тогда единственное непрерывное отображение  $\beta f$  чеховского расширения  $\beta X$  на  $\beta Y$ , являющееся продолжением отображения  $f$ , открыто.

Теорема 2. Пусть в предположении теоремы 1 об отображении  $f$  нормальное пространство  $X$  является функционально замкнутым \*. Тогда функционально замкнуто и пространство  $Y$ .

Теорема 1 является частным случаем предложения, касающегося многозначных отображений:

Теорема 1'. Пусть  $f$  — совершенное сильно непрерывное открытое отображение нормального пространства  $X$  на нормальное пространство  $Y$ . Тогда единственное сильно непрерывное отображение пространства  $\beta X$  на  $\beta Y$ , являющееся продолжением отображения  $f$ , открыто.

2. Доказательство теоремы 1 опирается на приведенные ниже усиления теорем 1 и 2 работы <sup>(1)</sup>. Назовем отображение  $\varphi_0$  минимальным в данном классе  $K = \{\varphi\}$  многозначных отображений  $\varphi$  пространства  $X$  на пространство  $Y$ , если для любого  $\varphi \in K$  и всех  $x \in X$  имеем  $\varphi_0 x \subseteq \varphi x$ . Очевидно, если в классе  $K$  существует минимальное отображение, то только одно. Усиление теоремы 1 заметки <sup>(1)</sup>, о котором идет речь, заключается в следующем.

Теорема 3. Пусть  $f$  есть  $Y$ -бикомпактное замкнутое непрерывное (многозначное) отображение  $T_1$ -пространства  $X$  на  $T_1$ -пространство  $Y$ . Тогда замкнутое непрерывное отображение  $\tilde{f} = \omega f$  уолмановского расширения  $\omega X$  на  $\omega Y$ , определенное по формуле

$$\omega f \xi = \bigcap_{A \in \xi} \Phi_{fA} \quad \text{для любого } \xi = \{A\} \in \omega X,$$

является минимальным в классе всех замкнутых продолжений  $\varphi: \omega X \rightarrow \omega Y$  отображения  $f$ .

\* Вполне регулярное пространство  $X$  называется функционально замкнутым, если не существует никакого расширения  $\tilde{X}$  пространства  $X$ , на которое могла бы быть непрерывно продолжена всякая непрерывная действительная функция, определенная на  $X$ . Функционально замкнутые пространства были впервые введены (под названием  $Q$ -пространств) американским математиком Хьюиттом и изучались многими авторами (см., например, <sup>(3,4)</sup>). Для нас основное значение имеет следующий критерий функциональной замкнутости (см. <sup>(3)</sup>): для того чтобы  $X$  было функционально замкнутым, необходимо и достаточно, чтобы для каждой точки  $\xi_0 \in \beta X \setminus X$  существовала непрерывная на  $\beta X$  функция, равная нулю в точке  $\xi_0$  и положительная во всех точках  $x \in X$ .



Усиление теоремы 2 работы (1) дается следующим предложением в нем выделены разрядкой утверждения, новые по сравнению с (1)).

**Теорема 4.** Пусть  $X, Y$  — пространства близости;  $vX, vY$  — соответствующие им бикомпактные расширения. Всякое сильно равномерное (в смысле (1))  $Y$ -бикомпактное отображение  $f: X \rightarrow Y$  допускает единственное сильно непрерывное продолжение  $vf: vX \rightarrow vY$ . Отображение  $vf$  является при этом минимальным в классе всех замкнутых продолжений  $\varphi: vX \rightarrow vY$  отображения  $f$ .

Пусть теперь  $X$  и  $Y$  — нормальные пространства. Рассматриваем в них так называемую элементарную близость (5). Тогда, по доказанному в (1), среди  $Y$ -бикомпактных отображений сильно равномерные (в смысле этой элементарной близости) совпадают с сильно непрерывными и, следовательно, каждое сильно непрерывное отображение  $f: X \rightarrow Y$  допускает единственное продолжение в отображение  $\beta f: \beta X = \omega X \rightarrow \beta Y = \omega Y$ , и это отображение совпадает с  $\omega f$ .

3. Переходим к доказательству теоремы 1'. Докажем, что в условиях этой теоремы отображение  $\beta f = \omega f$  пространства  $\omega X = \beta X$  на  $\omega Y = \beta Y$  является открытым. Для этого достаточно доказать сильную непрерывность обратного отображения  $(\omega f)^{-1} = \omega f^{-1}$  (см. теорему 1 работы (1)). Но отображение  $f^{-1}$  как обратное к одновременно открытому и замкнутому  $f$  сильно непрерывно, поэтому сильно непрерывным будет и его продолжение  $\beta f^{-1} = \omega f^{-1}$ , что и требовалось доказать.

Теорема 2 следующим образом выводится из теоремы 1.

**Лемма.** Пусть  $X$  — произвольное  $T_1$ -пространство и  $\{A\}$  — его вполне непрерывное (2) разбиение на бикомпактные множества  $A \subseteq X$ . Пусть

$f: X \rightarrow Z$  — непрерывная действительная функция на  $X$ . Тогда функция  $\varphi(A) = \min_{x \in A} f(x)$  есть непрерывная функция на пространстве  $Z$  разбиения  $\{A\}$ .

**Доказательство.** Пусть  $(A_0)$  — произвольная точка  $Z$ . Пусть дано произвольное  $\varepsilon > 0$ . Для каждой точки  $x \in A_0$  по непрерывности функции  $f(x)$  возьмем такую окрестность  $Ox$ , чтобы для  $x' \in Ox$  имело место  $|f(x) - f(x')| < \varepsilon$ . Из покрытия  $\{Ox\}$  бикомпакта  $A_0$  выделим конечное подпокрытие  $\alpha = \{Ox_1, \dots, Ox_s\}$ . Обозначаем через  $O(A_0)$  множество тех  $A \in \{A\}$ , которые пересекаются с каждым  $Ox_i \in \alpha$  и лежат в  $\tilde{\omega} = \bigcup_{i=1}^s Ox_i$ . Так как разбиение вполне непрерывно, то множество  $O(A_0)$  есть окрестность точки  $(A_0)$  в  $Z$  (см. (2)). Покажем, что  $|\varphi(A) - \varphi(A_0)| < \varepsilon$ , как только  $(A) \in O(A_0)$ . Положим

$$\varphi(A_0) = \min_{x \in A_0} f(x) = f(x_0^*) = m_0,$$

$$\varphi(A) = \min_{x \in A} f(x) = f(x_A^*) = m_A.$$

Надо для произвольного  $(A) \in O(A_0)$  доказать неравенство

$$m_0 - \varepsilon < m_A < m_0 + \varepsilon.$$

а) Так как  $(A) \in O(A_0)$ , то для любой точки  $x \in A_0$ , в частности для  $x_0^*$ , найдется точка  $x'_A \in A$  такая, что  $|f(x_0^*) - f(x'_A)| < \varepsilon$ . Следовательно,  $m_A \leq f(x'_A) < f(x_0^*) + \varepsilon = m_0 + \varepsilon$ .

б) Для точки  $x_A^*$ , где  $f(x_A^*) = m_A$ , возьмем такую точку  $x \in A_0$ , чтобы  $|f(x_A^*) - f(x)| < \varepsilon$ . Тогда  $m_A = f(x_A^*) > f(x) - \varepsilon \geq m_0 - \varepsilon$ . Лемма доказана.

**Доказательство теоремы 2.** По теореме 1 отображение продолжается в открытое непрерывное отображение  $\beta f: \beta X \rightarrow \beta Y$ , причем, так как  $f$  совершенное (1), то  $\beta f = \omega f$  является двусторонним продолжением (1), что означает  $\beta f(\beta X \setminus X) = \beta f(\beta Y \setminus Y)$ . Пусть  $\eta_0 \in \beta Y \setminus Y$ . Тогда  $(\beta f)^{-1}\eta_0 = A_0 \subseteq \beta X \setminus X$ , и, так как  $X$  функционально замкнуто, то существует (3)

непрерывная на  $\beta X$  функция  $e(\xi)$ , которая в некоторой точке (произвольной)  $\xi_0 \in A_0$  равна нулю, а в точках  $X$  положительна. Так как разбиение  $\{(\beta f)^{-1}\eta = A\}$ ,  $\eta \in \beta Y$ , соответствующее открытому отображению  $\beta f$ , вполне непрерывно (см. (2)), то функция  $E(A) = E(\eta) = \min_{\xi \in A} e(\xi)$  непрерывна на пространстве  $Z \equiv \beta Y$ , равна нулю в точке  $\eta_0 = (A_0)$  и положительна в точках пространства  $Y$ , откуда следует (3), что  $Y$  функционально замкнуто.

В связи с доказанным возникают следующие вопросы:

- 1) Можно ли в формулировке теоремы 1 (теоремы 1') отказаться от бикомпактности отображения  $f$ ?
- 2) Сохраняется ли функциональная замкнутость пространства при совершенных (но не открытых) отображениях?

Поступило  
22 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Пономарев, ДАН, 124, № 2, 268 (1959). <sup>2</sup> В. Пономарев, Усп. матем. наук, 12, в. 4 (76), 335 (1957). <sup>3</sup> а) S. M ó w k a, Bull. Acad. Polon., Cl. III, 4, 947 (1957); б) S. M ó w k a, Bull. Acad. Polon., Cl. III, 6, 365 (1958). <sup>4</sup> А. А. Кубенский, ДАН, 117, № 5, 748 (1957). <sup>5</sup> П. Александров, В. Пономарев, ДАН, 121, № 4, 575 (1958).

А. С. ШВАРЦ

# О РОДЕ РАССЛОЕННОГО ПРОСТРАНСТВА

(Представлено академиком П. С. Александровым 27 II 1959)

Будем пользоваться терминологией и обозначениями заметки<sup>(1)</sup>. Пусть  $\mathfrak{B} = (E, B, F, p)$  — расслоенное пространство с базой  $B$ , слоем  $F$  и проекцией  $p: E \rightarrow B$ . Через  $Z$  обозначим цилиндр отображения  $p$  (см., например, <sup>(5)</sup>, стр. 13), через  $\alpha: E \times I \rightarrow Z$  — естественное отображение произведения пространства  $E$  и отрезка  $I = [0; 1]$  в  $Z$ . Через  $i: E \rightarrow Z$  и  $j: B \rightarrow Z$  обозначаем естественные вложения пространств  $E$  и  $B$  в  $Z$ , определяемые формулами  $i(e) = \alpha(e, 1)$  и  $j(b) = \alpha(p^{-1}(b), 0)$ . Через  $f: Z \rightarrow B$  обозначим отображение, определяемое формулой  $f(\alpha(e, t)) = p(e)$ . Через  $Z'$  обозначим пространство  $Z \setminus i(E)$ . Отображения  $f: Z \rightarrow B$  и  $f': Z' \rightarrow B$  являются, очевидно, расслоениями со слоями соответственно  $\Pi(F)$  и  $\Pi'(F)$  (здесь  $\Pi(F)$  — пирамида над слоем  $F$ , а  $\Pi'(F) = \Pi(F) \setminus F \times I$ ). Рассмотрим теперь отображение  $f_n: Z^n \rightarrow B^n$  (полагаем  $X^n = X \times \dots \times X$ ) и введем обозначение  $E_n = (Z^n \setminus Z'^n) \cap f_n^{-1}(d(B))$ , где  $d: B \rightarrow B^n$  — диагональное вложение;  $d(b) = (b, \dots, b)$ .

Отображение  $\pi_n: E_n \rightarrow B$ ,  $\pi_n = d^{-1}f_n$  является расслоением. Это расслоение будет обозначать  $\mathfrak{B}_n$ . Слой расслоения  $\mathfrak{B}_n$  является пространством  $F_n = \Pi(F)^n \setminus \Pi'(F)^n$ . Легко проверить, что пространство  $F_{r+s}$  гомеоморфно соединению (join)  $F_r * F_s$  пространств  $F_r$  и  $F_s$  <sup>(3)</sup>.

**Теорема 1.** *Расслоенное пространство  $\mathfrak{B} = (E, B, F, p)$  тогда и только тогда имеет род  $\leq n$ , когда у расслоенного пространства  $\mathfrak{B}_n = (E_n, B, F_n, \pi_n)$  существует секущая поверхность.*

**Доказательство.** Пусть  $g(\mathfrak{B}) \leq n$ , т. е. существует открытое покрытие  $B_1, \dots, B_n$  базы  $B$ , над каждым из множеств которого существует секущая поверхность  $\varphi_i: B_i \rightarrow E$  расслоения  $\mathfrak{B}$ . Построим систему  $h_1, \dots, h_n$  действительных функций на пространстве  $B$  так, чтобы выполнялись условия: а)  $0 \leq h_i \leq 1$ ; б)  $h_i = 0$  вне множества  $B_i$ ; в) в каждой точке  $x \in B$  для некоторого  $i$  функция  $h_i(x) = 1$ . Для каждого  $i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) определим секущую поверхность  $\psi_i$  расслоения  $f: Z \rightarrow B$  с помощью формулы  $\psi_i(b) = \alpha(\varphi_i(b), h_i(b))$ , если  $b \in B_i$ ;  $\psi_i(b) = j(b)$ , если  $b \notin B_i$ . Отображение  $\psi: B \rightarrow Z^n$ , определяемое формулой  $\psi(b) = (\psi_1(b), \dots, \psi_n(b))$ , очевидно, удовлетворяет условию  $\psi(B) \subset E_n$  и, следовательно, задает секущую поверхность расслоения  $\mathfrak{B}_n$ .

Обратно, пусть у расслоения  $\mathfrak{B}_n$  существует секущая поверхность  $\psi: B \rightarrow E_n \subset Z^n$ . Обозначим через  $\psi_i: B \rightarrow Z$  отображение  $\psi_i = \lambda_i \psi$ , где  $\lambda_i: Z^n \rightarrow Z$  — проекция  $Z^n$  на  $i$ -й сомножитель. Рассмотрим множества  $B_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ), состоящие из тех точек  $b \in B$ , для которых  $\psi_i(b) \notin j(B)$ . Над каждым из множеств  $B_i$  существует секущая поверхность  $\varphi_i$ , определяемая формулой  $\varphi_i(b) = \alpha(\psi_i(b), h_i(b))$ .

Для главных расслоенных пространств доказанная теорема эквивалентна теореме 5 заметки<sup>(1)</sup>.

Совершенно аналогично можно доказать следующую более общую теорему:

**Теорема 1'.**  $g(\mathfrak{B}_n) = \left[ \frac{1}{n} (g(\mathfrak{B}) + n - 1) \right]$ .



Предположим, что слой  $F$  расслоенного пространства  $\mathfrak{B}$  асферичен в размерностях  $< s$ , а база  $B$  является полиэдром. Обозначим через  $\xi \in H^{s+1}(B, H_s(F, Z))$  характеристический класс расслоения  $\mathfrak{B}$  ( $\xi$  — класс когомологий с коэффициентами в локальной системе, образованной группами гомологий  $H_s(F, Z)$ ). При  $s > 1$  класс  $\xi$  определяется как первое препятствие к распространению секущей поверхности; при  $s = 1$  и  $s = 0$  построение класса  $\xi$  проводится с помощью аналогичной конструкции. (Когда слой  $F$  несвязен, т. е.  $s = 0$ , под  $H_0(F, Z)$  следует понимать приведенную нульмерную группу гомологий.) Нетрудно проверить (см. (4)), что при сделанных выше предположениях пространство  $F_n$  асферично в размерностях  $< (s+1)n - 1$  и

$$H_{(s+1)n-1}(F_n, Z) = H_s(F, Z) \otimes \dots \otimes H_s(F, Z).$$

(Из этого утверждения и теоремы 1 уже вытекает теорема 2 (1).)

**Теорема 2.** *Характеристический класс  $\xi(n) \in H^{(s+1)n}(B, H_s(F, Z) \otimes \dots \otimes H_s(F, Z))$  расслоения  $\mathfrak{B}_n$  определяется формулой  $\xi(n) = \xi \cup \xi \cup \dots \cup \xi$ .*

Под произведением  $\alpha \cup \beta$  классов когомологий  $\alpha \in H^p(X, M)$  и  $\beta \in H^q(X, N)$  здесь понимается класс из  $H^{p+q}(X, M \otimes N)$ . Аналогично считаем, что  $\alpha \otimes \beta \in H^{p+q}(X \times X, M \otimes N)$ .

**Доказательство.** Пусть  $\phi$  — секущая поверхность расслоения  $\mathfrak{B}$  заданная над  $s$ -мерным остовом базы  $B$ , взятой в каком-либо клеточном разбиении. Продолжим секущую поверхность  $\phi$  в секущую поверхность  $\Phi$  расслоения  $Z \rightarrow B$ , заданную над всей базой  $B$ , и рассмотрим секущую поверхность  $\Phi_n$  расслоения  $Z^n \rightarrow B^n$ , определенную формулой  $\Phi^n(b_1, \dots, b_n) = (\Phi(b_1), \dots, \Phi(b_n))$ .

Будем считать, что полиэдр  $B^n$  разбит на прямые произведения клеток из клеточного разбиения полиэдра  $B$ . Тогда отображение  $\Phi^n$ , как легко видеть, определяет секущую поверхность  $\phi_n$  расслоения  $Z^n \setminus Z'^n \rightarrow B^n$  над всем  $(n(s+1) - 1)$ -мерным остовом полиэдра  $B^n$  и над теми  $n(s+1)$ -мерными клетками полиэдра  $B^n$ , которые не имеют вида  $\sigma_1 \times \dots \times \sigma_n$ , где  $\sigma_i$  —  $(s+1)$ -мерная клетка полиэдра  $B$ . Если  $x[y(n)]$  — коцикл, являющийся препятствием к распространению секущей поверхности  $\phi$  (соответственно  $\phi(n)$ ), то нетрудно убедиться, что  $y(n) = x \otimes \dots \otimes x$ . Переходя к классам когомологий и замечая, что  $\xi(n) = d^* \eta(n)$ , где  $\eta(n)$  — класс когомологий коцикла  $y(n)$ ,  $d: B \rightarrow B^n$  — диагональное вложение, получаем утверждение теоремы.

Заметим, что из теоремы 2 вытекает, что в обозначениях заметки (1)  $\xi(n, G) = \xi(1, G) \cup \dots \cup \xi(1, G)$ . Точно так же, как теорема 2, доказывается следующее предложение, в котором на слой  $F$  расслоения  $\mathfrak{B} = (E, B, F, p)$  уже не налагается никаких ограничений, а база  $B$  считается полиэдром.

**Теорема 2'.** *Если классы когомологий  $\xi \in H^k(B, \pi_{k-1}(F_r))$ ,  $\eta \in H^l(B, \pi_{l-1}(F_s))$  реализуются как препятствия к распространению секущих поверхностей соответственно в расслоениях  $\mathfrak{B}_r$  и  $\mathfrak{B}_s$ , то класс когомологий*

$$\xi \cup \eta \in H^{k+l}(B, \pi_{k+l-1}(F_{r+s}))$$

*реализуется как препятствие к распространению секущей поверхности в расслоении  $\mathfrak{B}_{r+s}$ .*

Спаривание  $\pi_{k-1}(F_r)$  и  $\pi_{l-1}(F_s)$  в  $\pi_{k+l-1}(F_{r+s})$ , с помощью которого определяется произведение  $\xi \cup \eta$ , совпадает с введенной Джеймсом (3) операцией соединения групп  $\pi_{k-1}(F_r)$  и  $\pi_{l-1}(F_s)$  в  $\pi_{k+l-1}(F_r * F_s)$  (напомним, что  $F_{r+s}$  гомеоморфно соединению  $F_r * F_s$ ).

**Определение 1.** Длиной расслоенного пространства  $\mathfrak{B} = (E, B, F, p)$  (обозначаем  $\text{long}(\mathfrak{B})$ ) назовем наибольшее число  $n$ , для которого

существует  $n$  классов когомологий  $\xi_1 \in H(B, A_1), \dots, \xi_n \in H(B, A_n)$ , удовлетворяющих условиям  $p^* \xi_i = 0$  ( $1 \leq i \leq n$ ) и  $\xi_1 \cup \dots \cup \xi_n \neq 0$  (здесь  $A_i$  — локальные системы абелевых групп на пространстве  $B$ ,  $\xi_1 \cup \dots \cup \xi_n \in H(B, A_1 \otimes \dots \otimes A_n)$ ).

С помощью этого определения теорема 4 заметки <sup>(1)</sup> может быть сформулирована следующим образом (с некоторым уточнением): для любого расслоенного пространства  $g(\mathfrak{B}) \geq \text{long}(\mathfrak{B}) + 1$ . Это неравенство легко получить также из теоремы 1.

**Теорема 3.** Пусть слой  $F$  расслоенного пространства  $\mathfrak{B}$  асферичен размерностях  $< s$  ( $s \geq 0$ ), а база  $B$  является  $(s+1)$ -мерным полиэдром.

Тогда следующие утверждения эквивалентны:

- а)  $g(\mathfrak{B}) = n + 1$ ;
- б)  $\text{long}(\mathfrak{B}) = n$ ;
- в)  $\xi^n \neq 0$  (здесь  $\xi \in H^{s+1}(B, H_s(F, Z))$  — характеристический класс расслоения  $\mathfrak{B}$ ,  $\xi^n = \xi \cup \dots \cup \xi$ ).

В самом деле, из теоремы 2 вытекает эквивалентность утверждения а) и в). Чтобы завершить доказательство, достаточно заметить, что из утверждения в) следует утверждение б), а из б) следует а).

Применяя теорему 1 заметки <sup>(1)</sup>, легко получить из теоремы 3 указанные И. Берштейном необходимые и достаточные условия для того, чтобы полиэдр размерности  $sn$ , асферичный в размерностях  $< s$  ( $s \geq 1$ ), имел категорию  $n + 1$ .

**Теорема 4.** Пусть  $(E, B, F, p)$  — расслоенное пространство;  $B_1, B_2$  — открытые подмножества базы  $B$  такие, что  $B_1 \cup B_2 = B$ .

Тогда

$$\text{long}(E, B, F, p) \leq \text{long}(p^{-1}(B_1), B_1, F, p) + \text{long}(p^{-1}(B_2), B_2, F, p).$$

**Определение 2.** Гомологическим родом главного расслоенного пространства  $\mathfrak{B} = (E, B, G, p)$  (обозначаем  $h(\mathfrak{B})$ ) называется наименьшее число  $n$ , для которого найдется класс когомологий  $x \in H(B_\omega(G), A)$  ( $A$  — локальная система коэффициентов), удовлетворяющий условиям  $\varphi^*(x) \neq 0$ ,  $\varphi_{n-1}^*(x) = 0$  (обозначения те же, что в заметке <sup>(1)</sup>).

Из теоремы 5 заметки <sup>(1)</sup> вытекает, что  $g(\mathfrak{B}) \geq h(\mathfrak{B})$ .

Понятие гомологического рода представляет интерес прежде всего в случае, когда группа  $G$  дискретна (в частности, когда расслоение  $\mathfrak{B} = (E, B, G, p)$  является регулярным накрытием). В этом случае естественнее говорить о роде пространства относительно действующей в нем без неподвижных точек группы (см. <sup>(2)</sup>). Мы сохраним, однако, терминологию расслоенных пространств. В дальнейшем будем рассматривать только главные расслоенные пространства  $\mathfrak{B} = (E, B, G, p)$  с дискретной группой  $G$ .

**Теорема 5.** Для главного расслоенного пространства  $\mathfrak{B} = (E, B, G, p)$  с дискретной группой  $G$  следующие утверждения эквивалентны:

- а)  $h(\mathfrak{B}) \leq n$ ;
- б) для любого класса когомологий  $x \in H^n(G, A)$  имеем  $\varphi^*(x) = 0$ ;
- в)  $\varphi^* \xi(n, G) = 0$ ;
- г)  $\xi^n = \xi \cup \dots \cup \xi = 0$ .

Если база  $B$  является полиэдром, то каждое из этих утверждений эквивалентно следующему:

д) для любого  $(n-1)$ -мерного подполиэдра  $B'$  базы  $B$  род расслоения  $\mathfrak{B}' = (p^{-1}(B'), B', G, p)$  не превосходит  $n$  (т. е.  $g(\mathfrak{B}') \leq n$ ).

Здесь  $A$  — абелева группа, в которой действует группа  $G$ ;  $H^n(G, A)$  — группа когомологий группы  $G$  с коэффициентами в  $A$  в смысле Эйленберга — Маклейна;  $\varphi^*: H^n(G, A) \rightarrow H^n(B, A)$  — характеристическое отображение;  $\xi \in H^1(B, I)$  — характеристический класс расслоения  $\mathfrak{B}$  ( $I$  — произведенная нульмерная группа гомологий топологического пространства  $G$ ); класс когомологий  $\xi(n, G) \in H^n(B, I \otimes \dots \otimes I)$  определен в <sup>(1)</sup>.

Доказательство. Эквивалентность утверждений а) и б) непосредственно вытекает из определения 2, а эквивалентность утверждений в) и г) из соотношений  $\xi(n, G) = \xi(1, G) \cup \dots \cup \xi(1, G)$ ,  $\xi = \varphi^* \xi(1, G)$ .

Эквивалентность условий б) и в) вытекает из следующего простого алгебраического предложения: для любого класса когомологий  $x \in H^n(G, A)$  найдется такой операторный гомоморфизм  $\mu: I \otimes \dots \otimes I \rightarrow A$ , что для индуцированного им гомоморфизма  $\mu^*: H^n(G, I \otimes \dots \otimes I) \rightarrow H^n(G, A)$  будет иметь место равенство  $\mu^* \xi(n, G) = x$ . Эквивалентность утверждений а) и д) вытекает из теоремы 7 работы <sup>(1)</sup> и следующего очевидного факта: если  $h(\mathfrak{B}) = n$  и если  $B_1 - (n-1)$ -мерный остов полиэдра  $B$ , то  $h(p^{-1}(B_1), B_1, G, p) = n$ .

Если пространство  $B$  не является полиэдром, то уже в случае, когда  $B$  — двумерный компакт,  $G = Z$  или  $G = Z_n$ ,  $h(\mathfrak{B}) = 2$ , вообще говоря, нельзя найти такого замкнутого множества  $B' \subset B$ , что  $\dim B' = g(p^{-1}(B'), B', G, p) = 2$  \*.

Теорема 6. Пусть  $(E, B, G, p)$  — главное расслоенное пространство с дискретной группой  $G$ ;  $B_1$  и  $B_2$  — такие открытые подмножества базиса  $B$ , что  $B_1 \cup B_2 = B$ .

Тогда

$$h(E, B, G, p) \leq h(p^{-1}(B_1), B_1, G, p) + h(p^{-1}(B_2), B_2, G, p).$$

Воронежский государственный  
университет

Поступило  
17 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Шварц, ДАН, **119**, № 2, 219 (1958). <sup>2</sup> А. С. Шварц, Усп. матем. наук, **12**, в. 4, 181 (1957). <sup>3</sup> I. M. James, Proc. London Math. Soc., **8**, № 32, 507 (1958). <sup>4</sup> J. Milnor, Ann. Math., **63**, № 3, 430 (1956). <sup>5</sup> М. М. Постников, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, **46** (1955).

\* На соответствующий пример внимание автора обратил П. С. Александров.



МАТЕМАТИКА

А. В. ШТРАУС

О ТЕОРЕМЕ УМНОЖЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
ЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 II 1959)

В теории характеристических функций линейных операторов важную роль играет так называемая теорема умножения, которая была установлена в ряде работ для сцеплений ограниченных операторов при различных дополнительных условиях (1-8). В предыдущей заметке автора (9) было дано определение характеристической функции произвольного плотного заданного линейного оператора в гильбертовом пространстве, обладающего непустым множеством регулярных точек. Теорема умножения устанавливается в настоящей заметке для определенного класса сцеплений таких операторов. Предварительно выясняется вопрос о структуре этих сцеплений. Кроме того, в настоящей работе вводится понятие обобщенной характеристической функции произвольного ограниченного линейного оператора, что позволяет установить теорему умножения характеристических функций в случае ограниченных операторов без каких-либо дополнительных условий.

1. Пусть  $A$  — замкнутый линейный оператор в гильбертовом пространстве  $H$  с областью определения  $D_A$ , плотной в  $H$ . Предположим, что  $A$  обладает ненулевым инвариантным подпространством  $H_1 \subset H$ ,  $H_1 \neq H$ , причем  $\overline{D_A \cap H_1} = H_1$ . Положим

$$A_1 = A|_{D_A \cap H_1}$$

и будем рассматривать  $A_1$  как оператор, действующий в  $H_1$  \*. Он, очевидно, замкнут. Положим  $H_2 = H \ominus H_1$ . Оператор проектирования в  $H$  на  $H_j$  ( $j = 1, 2$ ) обозначим через  $P_j$ . Введем в рассмотрение оператор  $A_2$  в  $H_2$  с областью определения  $D_{A_2} = P_2 D_A$ , заданный формулой

$$A_2 P_2 f = P_1 A f \quad (f \in D_A).$$

Условимся называть оператор  $A$  сцеплением операторов  $A_1$  и  $A_2$  \*\*.

Заметим, что оператор  $A_2$  необязательно замкнут и даже не всегда допускает замыкание. Легко видеть, что

$$A_2^* = A^*|_{D_{A^*} \cap H_2}. \quad (1)$$

Поэтому оператор  $A_2$  допускает замыкание тогда и только тогда, когда  $\overline{D_{A^*} \cap H_2} = H_2$ .

\* Если  $C$  — какой-либо оператор с областью определения  $D_C$  и  $M \subset D_C$ , то  $C|_M$  обозначает сужение оператора  $C$ , имеющее своей областью определения многообразие  $M$ .

\*\* Оператор  $A$  является расширением второго рода оператора  $A_1$  в смысле терминологии М. А. Наймарка (10).

Оператор  $B_1$  в  $H_1$  с областью определения  $D_{B_1} = P_1 D_{A^*}$  зададим формулой

$$B_1 P_1 f' = P_1 A^* f' \quad (f' \in D_{A^*}).$$

Оператор  $B_1$  необязательно замкнут. Как легко видеть,  $B_1^* = A_1$ , так что замыканием оператора  $B_1$  является оператор  $A_1^*$  (см. (10), теорема 1).

Обозначим через  $G_A$  многообразие всех  $f \in D_A \cap D_{A^*}$  таких, что  $(A - A^*)f = 0$ .

Сцепление  $A$  операторов  $A_1$  и  $A_2$  будем называть регулярным, если выполняются следующие условия: 1) оператор  $A_2$  замкнут; 2) оператор  $B_1$  замкнут; 3)  $D_A = D_{A_1} + G_A$ ; 4)  $D_{A^*} = D_{A_1^*} + G_A$ .

Как видно из соотношения (1), условие 1) означает, что  $\overline{D_{A^*} \cap H_2} = H_2$  и  $A_2 = (A^*|_{D_{A^*} \cap H_2})^*$ . Условие 2) равносильно тому, что  $B_1 = A_1^*$ . Условия 3) и 4) можно сформулировать в терминах граничных пространств и граничных операторов, которые были введены в заметке автора (9)\*. Условие 3) означает, что операторы  $A$  и  $A_1$  обладают общим граничным пространством  $L$ , причем соответствующие граничные операторы  $\Gamma$  и  $\Gamma_1$  связаны соотношением  $\Gamma_1 = \Gamma|_{D_{A_1}}$ . Условие 4) имеет аналогичный смысл применительно к операторам  $A^*$  и  $A_2^*$  \*\*.

**Теорема 1.** Пусть  $A$  — оператор в  $H$ , являющийся регулярным сцеплением операторов  $A_1$  и  $A_2$ , действующих соответственно в  $H_1 \subset H$  и  $H_2 = H \ominus H_1$ . Тогда операторы  $-A_1^*$  и  $A_2$  обладают общим граничным пространством  $L_0$ , а многообразие  $D_A$  состоит из всевозможных элементов  $f$  вида

$$f = f_1 + f'_1 + f_2 \quad (f_1 \in D_{A_1}, \quad f'_1 \in D_{A_1^*}, \quad f_2 \in D_{A_2}) \quad (1)$$

таких, что

$$\Gamma_1 f'_1 = \Gamma_2 f_2, \quad (2)$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — некоторые граничные операторы, соответствующие операторам  $-A_1^*$  и  $A_2$  и отображающие  $D_{A_1^*}$  и  $D_{A_2}$  на  $L_0$ . При этом

$$Af = A_1 f_1 + A_1^* f'_1 + A_2 f_2. \quad (3)$$

Обратно, пусть  $A_1$  и  $A_2$  — замкнутые плотно заданные операторы в подпространствах  $H_1 \subset H$  и  $H_2 = H \ominus H_1$  соответственно, такие, что операторы  $-A_1^*$  и  $A_2$  имеют общее граничное пространство  $L_0$ . Пусть  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  — какие-либо граничные операторы, соответствующие операторам  $-A_1^*$  и  $A_2$  и отображающие  $D_{A_1^*}$  и  $D_{A_2}$  на  $L_0$ , а  $M$  — многообразие всевозможных элементов  $f$  вида (2), удовлетворяющих условию (3). Тогда оператор  $A$  в  $H$  с областью определения  $D_A = M$ , заданный формулами (2), (4), является регулярным сцеплением операторов  $A_1$  и  $A_2$ .

Заметим, что если  $A$  — регулярное сцепление операторов  $A_1$  и  $A_2$ , то оператор  $A^*$  является регулярным сцеплением операторов  $A_2^*$  и  $A_1^*$ .

\* Линейное пространство  $L$  с эрмитовой билинейной метрикой (вообще, индефинитной), определяемой невырожденным скалярным произведением  $[f, \psi]$ , называется граничным пространством линейного оператора  $A$ , действующего в гильбертовом пространстве  $H$ , если существует линейный оператор  $\Gamma$ , отображающий  $D_A$  на  $L$ , такой, что

$[f, \Gamma g] = \frac{1}{i} [(Af, g) - (f, A_g)]$  для любых  $f, g \in D_A$ . Оператор  $\Gamma$  называется в этом случае граничным.

\*\* В частности, регулярными являются невырожденные сцепления ограниченных операторов, введенные М. С. Лившицем (5), а также сцепления конкретных неограниченных операторов, рассмотренные А. В. Кужелем (11).

2. Если  $C$  — какой-либо оператор, действующий в гильбертовом пространстве, то через  $\Lambda_C$  условимся обозначать множество всех его регулярных точек. Пусть  $A$  — оператор в  $H$ , являющийся регулярным сцеплением операторов  $A_1$  и  $A_2$ , для которых  $\Lambda_{A_1} \cap \Lambda_{A_2}$  непусто. Тогда  $\Lambda_{A_1}^* \cap \Lambda_{A_2}^*$  тоже непусто и  $\Lambda_{A_1} \cap \Lambda_{A_2} \subset \Lambda_A$ ,  $\Lambda_{A_1}^* \cap \Lambda_{A_2}^* \subset \Lambda_A^*$ .

Теорема 2. Если оператор  $A$  является регулярным сцеплением операторов  $A_1$  и  $A_2$ , то для любой его характеристической функции  $X(\lambda)$  при всех значениях  $\lambda \in \Lambda_{A_1}^* \cap \Lambda_{A_2}^*$  имеет место формула

$$X(\lambda) = X_2(\lambda) X_1(\lambda),$$

где  $X_1(\lambda)$  и  $X_2(\lambda)$  — некоторые характеристические функции \* операторов  $A_1$  и  $A_2$ .

3. Пусть  $A$  — ограниченный линейный оператор в  $H$  ( $D_A = H$ ). Рассмотрим какое-либо гильбертово пространство  $\tilde{H} \supset H$ . Оператор проектирования в  $\tilde{H}$  на  $H$  обозначим через  $P$ . Пусть  $\tilde{A}$  — произвольный ограниченный линейный оператор в  $\tilde{H}$  ( $D_{\tilde{A}} = \tilde{H}$ ) такой, что при любом  $f \in H$   $P\tilde{A}f = Af$ . Легко убедиться в том, что при любом  $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ ,  $\lambda \neq 0$ , оператор  $(P\tilde{A}^* - \lambda E)^{-1}$  существует и определен на всем  $\tilde{H}$ . Для таких значений  $\lambda$  положим

$$S_\lambda = (P\tilde{A}^* - \lambda E)^{-1}(P\tilde{A} - \lambda E).$$

Рассмотрим какое-либо линейное пространство  $L$  со скалярным произведением  $[\varphi, \psi]$  (которое может быть и индефинитным и вырожденным) и линейный оператор  $\Gamma$  из  $\tilde{H}$  в  $L$ , предполагая выполненными следующие условия: 1)  $\Gamma\tilde{H} = L$ ; 2) для любых  $f, g \in \tilde{H}$   $[\Gamma f, \Gamma g] = \frac{1}{i}((\tilde{A} - \tilde{A}^*)f, g)$ . Для любого  $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ ,  $\lambda \neq 0$ , определим оператор  $X(\lambda)$  в  $L$ , полагая

$$X(\lambda)\Gamma f = \Gamma S_\lambda f \quad (f \in \tilde{H});$$

это определение корректно, ибо при  $\Gamma f = 0$   $(\tilde{A} - \tilde{A}^*)f = 0$  и, следовательно,  $S_\lambda f = f$ . Операторную функцию  $X(\lambda)$  параметра  $\lambda$  условимся называть обобщенной характеристической функцией \*\* оператора  $A$ , порожденной оператором  $\tilde{A}$ .

Обозначим через  $H^{(1)}$  замкнутую линейную оболочку всевозможных элементов  $f - S_\lambda f$ , где  $f \in \tilde{H}$ ,  $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ ,  $\lambda \neq 0$ . Легко видеть, что  $H^{(1)} \subset H$ . Положим  $H^{(2)} = H \ominus H^{(1)}$ .

Лемма. Подпространство  $H^{(1)}$  приводит оператор  $A$ . В  $H^{(2)}$  оператором  $A$  индуцируется самосопряженный оператор. Подпространство  $H^{(2)}$  является максимальным среди инвариантных подпространств оператора  $A$ , на которых аннулируется оператор  $\tilde{A} - \tilde{A}^*$ .

Теорема 3. Оператор, индуцированный оператором  $A$  в подпространстве  $H^{(1)}$ , определяется обобщенной характеристической функцией  $X(\lambda)$  оператора  $A$ , порожденной оператором  $\tilde{A}$ , с точностью до унитарной эквивалентности.

Заметим, что каков бы ни был оператор  $A$  в  $H$ , пространство  $\tilde{H} \supset H$  и оператор  $\tilde{A}$  можно подбирать так, чтобы  $H^{(1)} = H$ .

\* Имеются в виду характеристические функции линейных операторов в смысле определения, данного в (9).

\*\* Отметим, что М. С. Бродским (?) введено обобщение понятия характеристической матрицы функции ограниченного оператора  $A$  при условии, что  $A - A^*$  есть вполне непрерывный оператор. Для этого частного случая предлагаемое здесь определение обобщенной характеристической функции, а также теоремы 3 и 4 настоящей заметки близки к определению и к соответствующим результатам М. С. Бродского.



Теорема 4. Если ограниченный линейный оператор  $A$  в  $H$  ( $D_A = H$ ) является сцеплением операторов  $A_1$  и  $A_2$ , то для любой его обобщенной характеристической функции  $X(\lambda)$  при всех значениях  $\lambda \in \Lambda_{A_1}^* \cap \Lambda_{A_2}^*$   $\lambda \neq 0$ , имеет место формула

$$X(\lambda) = X_2(\lambda) X_1(\lambda),$$

где  $X_1(\lambda)$  и  $X_2(\lambda)$  — некоторые обобщенные характеристические функции операторов  $A_1$  и  $A_2$ .

Ульяновский государственный  
педагогический институт  
им. И. Н. Ульянова

Поступило  
12 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. С. Лившиц, ДАН, 58, № 1, 13 (1947). <sup>2</sup> М. С. Лившиц, Матем. сборн., 26 (68), 2, 247 (1950).
- <sup>3</sup> М. С. Лившиц, В. П. Потапов, ДАН, 72, № 4, 625 (1950).
- <sup>4</sup> Ю. Л. Шмультян, ДАН, 93, № 6, 985 (1953). <sup>5</sup> М. С. Лившиц, Матем. сборн., 34 (76), 1, 145 (1954).
- <sup>6</sup> М. С. Бродский, ДАН, 97, № 5, 761 (1954). <sup>7</sup> М. С. Бродский, Матем. сборн., 39(81), 2, 179 (1956).
- <sup>8</sup> М. С. Бродский, М. С. Лившиц, Усп. матем. наук, 13, в. 1, 3 (1958).
- <sup>9</sup> А. В. Штраус, ДАН, 126, № 3 (1959).
- <sup>10</sup> М. А. Наймарк, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, № 1, 53 (1940).
- <sup>11</sup> А. В. Кужель, ДАН, 119, № 5, 868 (1958).

И. С. ГЕРАСИМОВ

# ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ИНТЕГРИРОВАНИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ОДНОЙ АВТОМОДЕЛЬНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 6 II 1959)

В работе <sup>(1)</sup> приведена система дифференциальных уравнений, описывающая движение упругого элемента конической оболочки, толщина которой пропорциональна расстоянию от вершины. На поверхность конуса действует осесимметричная нормальная подвижная нагрузка, распространяющаяся с постоянной скоростью от вершины вдоль оси симметрии конуса. В <sup>(1)</sup> указано на возможность приближенного решения поставленной автомодельной динамической задачи одним из асимптотических методов интегрирования.

Если принять в этой задаче коэффициент Пуассона  $\nu = 0,33$ , то получим систему

$$\bar{u}'' + \frac{4E - 1,8\rho v^2 \zeta^2}{(E - 0,9\rho v^2 \zeta^2) \zeta} \bar{u}' + \frac{1,33E}{(E - 0,9\rho v^2 \zeta^2) \zeta^2} \bar{u} - \frac{0,33E \operatorname{ctg} \alpha}{(E - 0,9\rho v^2 \zeta^2) \zeta} \bar{w}' + \frac{0,34E \operatorname{ctg} \alpha}{(E - 0,9\rho v^2 \zeta^2) \zeta^2} \bar{w} = 0, \quad (1)$$

$$\bar{w}^{IV} + \frac{12}{\zeta} \bar{w}''' + \frac{35,99E\beta^2 + 11,8\rho v^2 \zeta^2}{E\beta^2 \zeta^3} \bar{w}'' + \frac{23,96E\beta^2 + 2,16\rho v^2 \zeta^2}{E\beta^2 \zeta^3} \bar{w}' - \frac{3,96 \operatorname{ctg} \alpha}{\beta^2 \zeta^3} \bar{u}' + \frac{12 \operatorname{ctg}^2 \alpha - 0,02\beta^2}{\beta^2 \zeta^4} \bar{w} - \frac{15,96 \operatorname{ctg} \alpha}{\beta^2 \zeta^4} \bar{u} - \frac{10,8\rho}{E\beta^3 \zeta^4} = 0,$$

где обозначения те же, что и в <sup>(1)</sup>.

Система (1) приводится к одному обыкновенному линейному неоднородному дифференциальному уравнению шестого порядка вида

$$\bar{w}^{VI} + q_1 \bar{w}^V + q_2 \bar{w}^{IV} + q_3 \bar{w}''' + (q_4 + b^4 q_5) \bar{w}'' + (q_6 + b^4 q_7) \bar{w}' + (q_8 + b^4 q_9) \bar{w} = \bar{q}_0, \quad (2)$$

где  $b^4 = 12 \operatorname{ctg}^2 \alpha / \beta^2$ ; штрихи обозначают производные по независимой переменной  $\zeta$ ;  $q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 9$ ) — определенные функции  $\zeta$ :

$$q_1 = \frac{1}{\beta^2 q_0 \zeta} (4139,69\rho^3 v^6 \zeta^6 - 9447,42E\rho^2 v^4 \zeta^4 + 3641,26E^2 \rho v^2 \zeta^2 + 1939,04E^3),$$

$$q_2 = \frac{1}{E\beta^2 q_0 \zeta^2} [1454,45\rho^4 v^8 \zeta^8 - (5447,59\beta^2 + 4056,48) E\rho^3 v^6 \zeta^6 + (-32021,89\beta^2 + 3440,30) E^2 \rho^2 v^4 \zeta^4 + (56837,93\beta^2 - 928,62) E^3 \rho v^2 \zeta^2 - 15484,68E^4 \beta^2],$$

$$q_3 = \frac{1}{E\beta^4 q_0 \zeta^3} [13877,43\rho^4 v^8 \zeta^8 + (8926,03\beta^2 - 35792,49) E\rho^3 v^6 \zeta^6 + (6421,95\beta^2 + 13245,46) E^2 \rho^2 v^4 \zeta^4 + (195676,15\beta^2 - 9983,55) E^3 \rho v^2 \zeta^2 - 39332,69E^4 \beta^2],$$

$$\begin{aligned}
q_4 &= \frac{1}{E\beta^2 q_0 \zeta^4} \left[ \frac{1396,46}{\beta^2} \rho^4 v^8 \zeta^8 + \left( 131091,38 - \frac{366796,96}{\beta^2} \right) E \rho^3 v^6 \zeta^6 + \right. \\
&\quad \left. + \left( -238848,63 + \frac{38222,38}{\beta^2} \right) E^2 \rho^2 v^4 \zeta^4 + \right. \\
&\quad \left. + \left( 157162,51 + \frac{24929,26}{\beta^2} \right) E^3 \rho v^2 \zeta^2 - 28902,61 E^4 \right], \\
q_5 &= \frac{1}{\beta^2 q_0 \zeta^4} (-46,02 \rho^3 v^6 \zeta^6 - 54,15 E \rho^2 v^4 \zeta^4 + 8,40 E^2 \rho v^2 \zeta^2 + 76,60 E^3), \\
q_6 &= \frac{1}{E\beta^2 q_0 \zeta^5} \left[ -\frac{5465,17}{\beta^2} \rho^4 v^8 \zeta^8 + \left( 18800,72 - \frac{24715,48}{\beta^2} \right) E \rho^3 v^6 \zeta^6 - \right. \\
&\quad \left. - \left( 209678,64 + \frac{58320,32}{\beta^2} \right) E^2 \rho^2 v^4 \zeta^4 + \right. \\
&\quad \left. + \left( 284429,43 - \frac{184798,26}{\beta^2} \right) E^3 \rho v^2 \zeta^2 - 10441,25 E^4 \right], \\
q_7 &= \frac{1}{\beta^2 q_0 \zeta^5} [823,52 \rho^3 v^6 \zeta^6 - 2839,71 E \rho^2 v^4 \zeta^4 + 1160,82 E^2 \rho v^2 \zeta^2 + 530,52 E^3], \\
q_8 &= \frac{1}{\beta^2 q_0 \zeta^6} [-3702,83 \rho^3 v^6 \zeta^6 + 19269,01 E \rho v^2 \zeta^4 - \\
&\quad - 17209,79 E^2 \rho v^2 \zeta^3 + 4324,48 E^3], \\
q_9 &= \frac{1}{\beta^2 q_0 \zeta^6} (11064,88 \rho^3 v^6 \zeta^6 - 32817,10 E \rho^2 v^4 \zeta^4 + \\
&\quad + 28612,24 E^2 \rho v^2 \zeta^2 - 7321,55 E^3), \\
q_0 &= 139,67 \rho^3 v^6 \zeta^6 - 380,03 E \rho^2 v^4 \zeta^4 + 172,43 E^2 \rho v^2 \zeta^2 - 86 E^3.
\end{aligned}
\tag{3}$$

Правая часть уравнения (1) зависит от подвижной нагрузки  $p$  и является разрывной функцией  $\zeta$ :

$$\bar{q}_0 = \begin{cases} \frac{p}{E\beta^4 q_0 \zeta^6} (-2330716,7 \rho^3 v^6 \zeta^6 + 1217584,4 E \rho^2 v^4 \zeta^4 + \\ + 7748,33 E^2 \rho v^2 \zeta^2 + 505045,6 E^3) & \text{при } \zeta \leq 1, \\ 0 & \text{при } \zeta \geq 1. \end{cases} \tag{4}$$

Параметр  $b^4$  и коэффициенты при  $\bar{w}$ ,  $\bar{w}'$ ,  $\bar{w}''$  в уравнении (2) для тонких оболочек имеют очень большие значения по сравнению с остальными коэффициентами, поэтому к уравнению (2) можно применить метод асимптотического интегрирования <sup>(2,3,4)</sup>. Применяя этот метод, получим общий интеграл соответствующего однородного уравнения (2) с относительной погрешностью порядка  $b^{-1}$ :

$$\bar{w} = \theta (C_1 \cos m + C_2 \sin m + C_3 \operatorname{ch} m + C_4 \operatorname{sh} m + C_5 m + C_6), \tag{5}$$

где

$$\begin{aligned}
\theta &= \Delta^{-1/2} e^{-1/2} \int q_1 d\zeta, \quad m = \sqrt[4]{\frac{12 \operatorname{ctg}^2 \alpha}{\beta^2}} \int_0^{\zeta} \sqrt[4]{-q_5} d\zeta, \\
\Delta &= \frac{1}{1024} (-q_5)^{-1/2} \{ 693 (q_5)^6 - 1386 q_5 (q_5')^4 q_5'' + \\
&+ 888 q_5^2 (q_5')^2 (q_5'')^2 + 36 q_5^2 (q_5')^3 q_5''' - 432 q_5^3 (q_5')^2 q_5^{IV} + 1472 q_5^3 q_5'' q_5''' - \\
&- 1216 q_5^3 (q_5'')^3 + 256 q_5^4 q_5' q_5^{IV} - 320 q_5^4 (q_5''')^2 \}.
\end{aligned} \tag{6}$$

Частный интеграл уравнения (2) можно получить, применяя к (5) метод вариации произвольных постоянных. Общий интеграл уравнения (2) тогда будет содержать произвольные постоянные, определяемые граничными условиями, сформулированными в (1).



Метод, примененный здесь, можно считать справедливым в соответствии с физическим смыслом задачи только для быстро меняющихся решений, т. е. для функций при постоянных  $C_1, C_2, C_3, C_4$ .

После определения  $\bar{w}$  из первого уравнения системы (1) найдем  $\bar{u}$ , а перемещения упругого элемента конической оболочки найдутся из формул

$$u = s\bar{u}(\zeta), \quad w = s\bar{w}(\zeta), \quad \zeta = \frac{s}{vt}. \quad (7)$$

Растягивающие усилия, изгибающие моменты и деформации определяются тогда по формулам:

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{E\beta s}{1-\nu^2} [(1+\nu)\bar{u} + \zeta\bar{u}' - \nu \operatorname{ctg} \alpha \bar{w}], \\ T_2 &= \frac{E\beta s}{1-\nu^2} [(1+\nu)\bar{u} + \nu\zeta\bar{u}' - \operatorname{ctg} \alpha \bar{w}], \\ G_1 &= -\frac{E\beta^3}{12(1-\nu^2)} s^2 [\nu\bar{w} + (2+\nu)\zeta\bar{w}' + \zeta^2\bar{w}''], \\ G_2 &= -\frac{E\beta^3}{12(1-\nu^2)} s^2 [\bar{w} + (1+2\nu)\zeta\bar{w}' + \nu\zeta^2\bar{w}''], \\ \varepsilon_1 &= \bar{u} + \zeta\bar{u}', \\ \varepsilon_2 &= \bar{u} - \operatorname{ctg} \alpha \bar{w}, \\ \kappa_1 &= \frac{\zeta}{s} (\zeta\bar{w}'' + 2\bar{w}'), \\ \kappa_2 &= \frac{1}{s} (\bar{w} + \zeta\bar{w}'). \end{aligned} \quad (8)$$

Институт механики  
Академии наук СССР

Поступило  
5 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. С. Герасимов, ДАН, 125, № 5 (1959). <sup>2</sup> O. Blumenthal, Math. u. Phys., 62 (1914). <sup>3</sup> И. Я. Штаерман, Изв. Киевск. политехн. и с.-х. инст. (1924). <sup>4</sup> В. И. Зимин, Изв. АН УзССР, сер. физ.-матем. наук, 4 (1957).

В. Я. ШКАДОВ

# ОБ ИНТЕГРИРОВАНИИ УРАВНЕНИЙ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 29 I 1959)

В настоящей заметке предлагается метод, позволяющий свести расчет пограничного слоя, описываемого нелинейными дифференциальными уравнениями в частных производных, к решению краевых задач для линейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Определяемые из них функции не зависят от градиента давления и могут быть один раз просчитаны для любого обтекаемого контура. В случае течения сжимаемого газа эти функции могут зависеть от физических характеристик газа и от граничных условий для температуры на обтекаемом контуре.

В плоском пограничном слое в несжимаемой жидкости функция тока  $\phi(x, y)$  является решением уравнения

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = U \frac{dU}{dx} + \nu \frac{\partial^3 \phi}{\partial y^3} \quad (1)$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned} y = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0; \\ y \rightarrow \infty, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} \rightarrow U(x). \end{aligned} \quad (2)$$

Положим  $q = \sqrt{U(x)/\nu x}$  и  $z = qy$ . Оказывается возможным искать решение уравнения (1) в виде ряда

$$\phi = \frac{1}{q} \left\{ U f_1(z) + \frac{UU'}{q^2} f_2(z) + \frac{UU'^2}{\nu^2 q^4} f_3(z) + \frac{U^2 U''}{\nu^2 q^4} f_4(z) + \dots \right\}, \quad (3)$$

где  $f_1(z), f_2(z), \dots$  — неизвестные пока функции. При этом должны быть использованы различные комбинации из  $\nu q^2, U$  и производных  $U', U'', \dots$ , имеющие размерность скорости. Их можно найти при составлении левой части уравнения (1).

Подставляя (3) в (1) и приравнивая выражения, стоящие в качестве множителей при  $U, UU', UU'^2, \dots$ , получим следующую бесконечную систему дифференциальных уравнений для  $f_1, f_2, \dots$ :

$$\begin{aligned} f_1''' + \frac{1}{2} f_1 f_1'' &= 0, \\ f_2''' + \frac{1}{2} f_1 f_2'' - f_1' f_2' + \frac{3}{2} f_1'' f_2 &= -1 + f_1'^2 - \frac{1}{2} f_1 f_1'', \\ f_3''' + \frac{1}{2} f_1 f_3'' - 2 f_1' f_3' + \frac{5}{2} f_1'' f_3 &= f_2'^2 + f_1' f_2' + \frac{1}{2} f_1' f_2'' - \frac{1}{2} f_1 f_1' f_2'' - \frac{3}{2} f_2 f_2', \\ &\dots \end{aligned} \quad (4)$$

Примем, что

$$\begin{aligned} \text{при } z = 0 \quad f_1 = f_1' = f_2 = f_2' = \dots = 0; \\ \text{при } z \rightarrow \infty \quad f_1' \rightarrow 1, \quad f_2' \rightarrow 0, \quad f_3' \rightarrow 0, \dots \end{aligned} \quad (5)$$

В силу (5) будут выполнены и граничные условия (2).

Решение первого нелинейного уравнения (4) при условиях (5) известно, и функция  $f_1$  дана таблицей (1). Функции  $f_2, f_3, \dots$  должны быть последовательно определены из линейных дифференциальных уравнений при граничных условиях (5).

Обращаясь к случаю сжимаемого газа, предположим, что зависимость вязкости  $\mu$  от температуры  $T$  линейна

$$\mu = \mu_0 \frac{T}{T_0}. \quad (6)$$

Уравнение для функции тока надо теперь рассматривать совместно с уравнением энергии. Запишем их в следующем виде:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} = \frac{T}{T_0} \frac{UU'}{1 - U^2/a_m^2} + \nu_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\theta}{T_0} - \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\theta}{T_0} = \frac{\nu_0}{\text{Pr}} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \frac{\theta}{T_0} + \nu_0 \left(1 - \frac{1}{\text{Pr}}\right) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left[ \frac{1}{a_m^2} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right)^2 \right]; \quad (8)$$

при этом  $U = U(\xi)$ ,  $\theta = T + \frac{1}{2Ec_p} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right)^2$ .

Здесь вместо  $x, y$  используются переменные

$$\xi = \int_0^x \frac{p(x)}{\rho_0} dx, \quad \eta = \frac{p(x)}{\rho_0} \int_0^x \frac{T_0}{T} dy,$$

где  $p(x)$  — давление на внешней границе пограничного слоя;  $\nu_0, \rho_0, T_0$  — параметры торможения потока на внешней границе пограничного слоя;  $a_m$  — максимальная скорость;  $\text{Pr} = \mu c_p / k$ ,  $c_p$  — удельная теплоемкость;  $E$  — механический эквивалент тепла;  $k$  — коэффициент теплопроводности.

Рассмотрим задачу о пограничном слое на профиле, температура которого постоянна, поэтому

$$\text{при } y = 0 \quad T = T_w = \text{const}. \quad (9)$$

Граничные условия для  $\psi, \theta$  следующие:

$$\text{при } \eta = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} = \frac{\partial \psi}{\partial \eta} = 0; \quad \text{при } \eta \rightarrow \infty \quad \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \rightarrow U(\xi); \quad (10)$$

$$\text{при } \eta = 0 \quad \theta = T_w; \quad \text{при } \eta \rightarrow \infty \quad \theta \rightarrow T_0. \quad (11)$$

Решение будем искать в виде рядов

$$\begin{aligned} \psi = \frac{1}{q} \left\{ U f_1(z) + \frac{UU'}{\nu_0 q^2} \left( f_{21} + \frac{U^2}{a_m^2} f_{22} + \frac{U^4}{a_m^4} f_{23} + \dots \right) + \right. \\ \left. + \frac{UU'^2}{\nu_0 q^4} \left( f_{31} + \frac{U^2}{a_m^2} f_{32} + \dots \right) + \dots \right\}; \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \theta = T_0 + T_0 \left\{ \varphi_{11} + \frac{U^2}{a_m^2} \varphi_{12} + \frac{U'}{\nu_0 q^2} \left( \varphi_{21} + \frac{U^2}{a_m^2} \varphi_{22} + \dots \right) + \right. \\ \left. + \frac{U'^2}{\nu_0^2 q^4} \left( \varphi_{31} + \frac{U^2}{a_m^2} \varphi_{32} + \dots \right) + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $q = \sqrt{U(\xi) / \nu_0 \xi}$ ,  $z = q\eta$ ,  $f_{ij} = f_{ij}(z)$ ,  $\varphi_{kj} = \varphi_{kj}(z)$ .



Способом, указанным ранее, получим следующие уравнения для функций  $f_1, f_{ij}, \varphi_{kj}$ :

$$\begin{aligned} f_1''' + 1/2 f_1 f_1'' &= 0, \\ f_{21}''' + 1/2 f_1 f_{21}'' - f_1' f_{21}' + 3/2 f_1'' f_{21}' &= -1 + f_1'^2 - 1/2 f_1 f_1'' - \varphi_{11}, \\ f_{22}''' + 1/2 f_1 f_{22}'' - f_1' f_{22}' + 3/2 f_1'' f_{22}' &= -1 + f_1'^2 - \varphi_{11} - \varphi_{12}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pr} \varphi_{11}'' + 1/2 f_1 \varphi_{11}' &= 0, \\ \frac{1}{Pr} \varphi_{12}'' + 1/2 f_1 \varphi_{12}' &= -\left(1 - \frac{1}{Pr}\right) (f_1')'', \\ \frac{1}{Pr} \varphi_{21}'' + 1/2 f_1 \varphi_{21}' - f_1' \varphi_{21}' &= -1/2 f_1 \varphi_{11}' - 3/2 f_{21} \varphi_{11}', \\ &\dots \end{aligned} \quad (15)$$

В качестве граничных условий для искомых функций примем следующие:

$$\begin{aligned} \text{при } z = 0, \quad f_1 &= f_1' = 0, \quad f_{ij} = f_{ij}' = 0; \\ \text{при } z \rightarrow \infty \quad f_1 &\rightarrow 1, \quad f_{ij}' \rightarrow 0; \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{при } z = 0, \quad \varphi_{11} &= R, \quad \varphi_{kj} = 0 \quad (k \neq 1); \\ \text{при } z \rightarrow \infty \quad \varphi_{kj} &\rightarrow 0 \quad (k = 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь  $R = T_w / T_0 - 1$ . В силу (16), (17) будут выполнены и граничные условия (10), (11).

Чередую уравнения (14), (15), надо последовательно находить функции  $f_1, f_{ij}, \varphi_{kj}$ , решая краевые задачи для линейных дифференциальных уравнений. О функции  $f_1$  говорилось выше.

Аналогично можно построить решение задачи о пограничном слое на теплоизолированном профиле, когда

$$\text{при } y = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (18)$$

Уравнения (8), (9) для  $\phi, \theta$  сохраняются, в граничных условиях надо положить

$$\text{при } \eta = 0 \quad \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0; \quad \text{при } \eta \rightarrow \infty \quad \theta \rightarrow T_0. \quad (19)$$

Уравнениям (8), (9) можно удовлетворить, если  $\phi, \theta$  взять в виде рядов (12), (13), причем можно принять  $\varphi_{j1} = 0$  ( $j = 1, 2, \dots$ ), а функции  $f_1, f_{ij}, \varphi_{kj}$  находить из уравнений (14), (15), в которых также  $\varphi_{j1} = 0$ .

Если еще в качестве граничных условий принять (16) и

$$\text{при } z = 0 \quad \varphi_{kj}' = 0; \quad \text{при } z \rightarrow \infty \quad \varphi_{kj} \rightarrow 0, \quad (20)$$

то будут выполнены также (10) и (19).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило,  
27 I 1959.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Nowarth, Proc. Roy. Soc. London, A164, 547 (1938).

Г. А. ЛЮБИМОВ

# СТАЦИОНАРНОЕ ОБТЕКАНИЕ УГЛА ПОТОКОМ БЕСКОНЕЧНО ПРОВОДЯЩЕГО ГАЗА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 21 II 1959)

Задача об обтекании угла потоком бесконечно проводящего газа (задача Прандтля — Майера) в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости движения, рассматривалась в <sup>(1)</sup>. Рассмотрим эту задачу при любом расположении внешнего магнитного поля относительно потока. В этом случае движение не всегда можно рассматривать как плоское.

Введем цилиндрическую систему координат, в которой ось направим по угловой линии (см. рис. 1). Будем искать стационарные решения уравнений магнитной гидродинамики при  $\sigma = \infty$ , зависящие только от одной координаты — угла  $\varphi$ . Такие решения должны удовлетворять следующей системе уравнений:

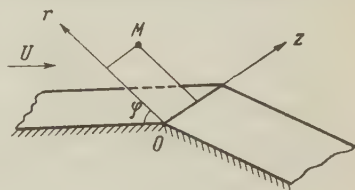


Рис. 1

$$\begin{aligned} \rho v_r + v_\varphi \rho' + \rho v_\varphi' &= 0, \quad p = C\rho^\gamma, \\ v_\varphi (H_r' - H_\varphi) &= H_\varphi (v_r' - v_\varphi) - H_r (v_\varphi' + v_r), \\ v_\varphi H_z' &= H_\varphi v_z' - H_z (v_\varphi' + v_r), \quad H_\varphi' + H_r = 0, \\ v_\varphi (v_r' - v_\varphi) &= \frac{H_\varphi}{4\pi\rho} (H_r' - H_\varphi), \\ v_\varphi (v_\varphi' + v_r) &= -\frac{1}{\rho} \left( p + \frac{H^2}{8\pi} \right)', \quad v_\varphi v_z' = \frac{1}{4\pi\rho} H_\varphi H_z'. \end{aligned} \quad (1)$$

I. Поступательный поток и вращательная волна Прандтля — Майера. Система (1) при условии  $\text{div } \mathbf{v} = 0$  имеет следующие решения:

$$1. \quad v_\varphi^2 = H_\varphi^2 / 4\pi\rho.$$

$$\begin{aligned} \text{а) } p &= \text{const}, \quad \rho = \text{const}, \quad H^2 = \text{const}, \quad H_r = \sqrt{4\pi\rho} v_r + \text{const}, \\ v_z &= \text{const}, \quad H_z = \text{const}, \quad H_\varphi = k \sin(\varphi - \varphi_0), \quad H_r = -k \cos(\varphi - \varphi_0), \\ k^2 &= H^2 - H_z^2 = \text{const}. \end{aligned}$$

Это решение представляет собой поступательный поток, параллельный плоскости  $\varphi = \varphi_0$ .

$$\begin{aligned} \text{б) } p &= \text{const}, \quad \rho = \text{const}, \quad H^2 = \text{const}, \quad H_r = \sqrt{4\pi\rho} v_r + \text{const}, \\ v_z &= f(\varphi), \quad H_z = \sqrt{4\pi\rho} f(\varphi) + \text{const}, \quad H_r = -H_\varphi', \end{aligned} \quad (2)$$

$$H_\varphi'^2 = H^2 - H_z^2 - H_z^2. \quad (3)$$

Здесь  $f(\varphi)$  — произвольная функция. Это решение можно назвать вращательной волной Прандтля — Майера. Плотность в этом движении остается постоянной, а скорость и магнитное поле поворачиваются; движение не является плоским. При заданной функции  $f(\varphi)$  уравнение (3) определяет функцию  $H_\varphi(\varphi)$ , после чего соотношения (2) полностью описывают решение.

2.  $v \neq \pm H_\varphi / \sqrt{4\pi\rho}$ . Решение представляется в виде:

$$\rho = \text{const}, \quad p = \text{const}, \quad H^2 = \text{const}, \quad H_z = \text{const}, \quad v_z = \text{const},$$

$$v_\varphi = A \sin(\varphi - \varphi_0), \quad v_r = -A \cos(\varphi - \varphi_0),$$

$$H_\varphi = B \sin(\varphi - \varphi_1), \quad H_r = -B \cos(\varphi - \varphi_1),$$

$$A = \text{const}, \quad B = \text{const}.$$

Это решение определяет поступательный поток, параллельный плоскости  $\varphi = \varphi_0$ , причем магнитное поле составляет некоторый постоянный угол со скоростью потока.

II. Обтекание бесконечно проводящего угла. Для того чтобы при бесконечной проводимости обтекаемого угла существовало решение, зависящее только от координаты  $\varphi$ , внешнее магнитное поле должно быть параллельно поверхности угла. В противном случае стационарное течение будет содержать каверну, образующуюся у поверхности угла, и решение задачи нельзя считать зависящим только от  $\varphi$ . Будем предполагать поэтому, что магнитное поле в потоке параллельно поверхности угла. В этом случае можно выбрать систему координат, движущуюся с некоторой скоростью в направлении оси  $z$ , в которой скорость и поле параллельны. Дальнейшее рассмотрение будем вести в такой системе координат.

Используя уравнения неразрывности и соленоидальности поля, получим

$$\mathbf{H} = C_1 \rho \mathbf{v}, \quad C_1 = \text{const}.$$

В этом случае уравнения индукции удовлетворяются автоматически, и решение задачи сведется к следующей системе уравнений, полученной из (1) путем некоторых преобразований:

$$\rho v_r + v_\varphi \rho' + \rho v_\varphi' = 0, \quad p = C \rho^\gamma,$$

$$(1 - a\rho)(v_r' - v_\varphi) = a\rho' v_r, \quad v_\varphi^2 = \frac{d}{d\rho} \left( p + \frac{a\rho^2 v^2}{2} \right), \quad (4)$$

$$v_z' = a(v_z' \rho + v_z), \quad a = \frac{C_1^2}{4\pi}.$$

Интегрируя последнее уравнение этой системы, определяем функцию  $v_z(\rho)$ . Оставшаяся система имеет интеграл

$$v_\varphi^2 = \frac{a\rho C_2^2}{(1 - a\rho)^3} + C\gamma \rho^{\gamma-1} + a\rho v_r^2 \frac{1}{1 - a\rho}. \quad (5)$$

Воспользовавшись (5), легко выразить все функции, входящие в решение, через функцию  $\rho$ :

$$v_\varphi^2 = C\gamma \left[ \rho^{\gamma-1} - a \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \rho^\gamma \right] + C_3 \rho,$$

$$v_r^2 = \frac{1 - a\rho}{a\rho} v_\varphi^2 - \frac{C_2^2}{(1 - a\rho)^2} - \frac{1 - a\rho}{a} C\gamma \rho^{\gamma-2}, \quad (6)$$

$$v_z^2 = C_2^2 (1 - a\rho)^{-2}, \quad p = C \rho^\gamma, \quad \mathbf{H} = C_1 \rho \mathbf{v}.$$



Для определения функции  $\rho(\varphi)$  получается обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{dv_\varphi}{d\rho} + v_r \frac{d\varphi}{d\rho} = -\frac{v_\infty}{\rho}. \quad (7)$$

Это уравнение нужно, по-видимому, интегрировать численно, используя (6). Оно отличается от соответствующего уравнения в обычной газовой динамике только измененными значениями  $v_\varphi$  и  $v_r$ . Полученное решение есть течение разряжения, причем максимальный угол поворота потока определяется условием  $\rho = v_\varphi = 0$ . Полученное течение не является плоским.

III. Обтекание непроводящего угла. Если обтекаемый угол непроводящ, то внешнее магнитное поле может быть направлено под любым углом к скорости потока. При этом для завершения решения задачи необходимо решить задачу о распределении поля внутри угла, что всегда можно сделать при заданном распределении поля на его границе.

Для решения задачи в данном случае необходимо решать общую систему уравнений (1). Как легко показать, эта система имеет конечный интеграл

$$v_\varphi^4 - \left( \frac{H^2}{4\pi\rho} + C\gamma\rho^{\gamma-1} \right) v_\varphi^2 + C\gamma\rho^{\gamma-1} \frac{H_\varphi^2}{4\pi\rho} = 0. \quad (8)$$

Пользуясь этим интегралом и принимая за новую переменную одну из искомых функций, систему уравнений можно свести к системе трех обыкновенных дифференциальных уравнений, которую, по-видимому, надо будет интегрировать численно.

Полученные решения показывают, что при обтекании угла бесконечно проводящим газом, аналогично обычной газовой динамике, скорость  $v_\varphi$  равна скорости звука в газе. В связи с этим в случае обтекания непроводящего угла возможны две волны Прандтля—Майера, соответствующие двум магнитозвуковым скоростям (см. (8)). Иначе обстоит дело в случае обтекания бесконечно проводящего угла. Здесь возможна только одна волна Прандтля—Майера, описываемая решением (6), (7). При этом, если  $v_\varphi$  равно медленной магнитозвуковой скорости, то  $1 - a\rho < 0$  и волна направлена вперед по потоку, если же  $v_\varphi$  равно быстрой магнитозвуковой скорости, то  $1 - a\rho > 0$  и волна направлена вниз по потоку.

Существование вращательной волны Прандтля—Майера позволяет получить при некоторых условиях обтекание угла несжимаемой жидкостью.

В заключение отметим, что полученные решения, аналогично обычной газовой динамике, можно рассматривать как описывающие обтекание искривленных поверхностей.

После того как данная работа была сдана в печать, появилась работа (2), подтверждающая качественные выводы, полученные здесь относительно волны Прандтля—Майера.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова]

Поступило  
3 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. С. Голицын, ЖЭТФ, 34, в. 3 (1958). <sup>2</sup> М. Н. Коган, Прикл. матем. и мех., 23, в. 1 (1959).

А. А. ВАКУЛЕНКО

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ НАПРЯЖЕНИЯМИ И ДЕФОРМАЦИЯМИ В ИЗОТРОПНЫХ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 25 II 1959)

Как было показано ранее, исследуя связи между напряженным состоянием и деформацией в неупругих средах с помощью термодинамических соображений, удастся получить существенные результаты на основе лишь первого и второго начал термодинамики и обычного для теории пластичности разложения  $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ik}^e + \epsilon_{ik}^p$  деформации элемента среды на вполне упругую и необратимую части: несмотря на общность, эти законы и разложение приводят к определенным по своей конструкции реологическим уравнениям <sup>(1,2)</sup>. Если воспользоваться также принципом Онзагера или, для случаев нелинейных связей между термодинамическими силами и токами, соответствующим его обобщением <sup>(1-3)</sup>, то упомянутые уравнения можно представить в виде <sup>(2)</sup>

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{ik}^e} = \sigma_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3); \quad \frac{\partial f}{\partial T} = -s; \quad (1)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda_n} g_{(n)ik} = \sigma_{ik} - \frac{\partial \Psi}{\partial \gamma_{ik}^p} \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (2)$$

Здесь  $f = f(\epsilon_{ik}^e, \lambda_n, T)$  — плотность свободной энергии;  $s = s(\epsilon_{ik}, \lambda_n, T)$  — плотность энтропии элемента;  $T$  — абсолютная температура;  $\sigma_{ik}$  — компоненты тензора напряжения;  $\gamma_{ik}^p \equiv d\epsilon_{ik}^p / dt$  — компоненты тензора скорости изменения неупругой деформации;  $\lambda_n$  — параметры, определяемые равенствами

$$d\lambda_n = g_{(n)ik} d\epsilon_{ik}^p \quad (n = 1, 2, \dots, r) \quad (3)$$

и характеризующие макроскопическое влияние скрытых внутренних напряжений;  $\Psi = \Psi(\gamma_{ik}^p, T)$  — диссипативная функция. Существенно, что при выборе в качестве аргументов функции состояния  $f$  и  $s$  вместо  $\epsilon_{ik}^e$ ,  $\lambda_n$  и  $T$  переменных  $\sigma_{ik}$ ,  $\lambda_n$  и  $T$  <sup>(1)</sup>, образующих, как видно из (1), вполне эквивалентную первой совокупность аргументов такого рода, изменяется лишь форма уравнений (1), описывающих в общем виде реологический закон упругой деформации.

Целью настоящей заметки является освещение возможностей разработки и термодинамического обоснования с помощью приведенных общих уравнений реологических основ теории неупругого поведения твердых тел типа технических металлов.

Остановимся сначала на случаях, когда влияние на термодинамические состояния тела скрытых напряжений и, следовательно, пластической деформации отсутствует или им можно пренебречь. Это условие эквивалентно условию

$$g_{(n)ik} \equiv 0 \quad (n = 1, 2, \dots, r; i, k = 1, 2, 3) \quad (4)$$

(так что все параметры  $\lambda_n$  — постоянные величины).

Для изотропной среды функция  $\Psi = \Psi(\eta_{ik}^p, T)$  должна быть представлена в виде функции  $T$  и инвариантов тензора  $\{\eta_{ik}^p\}$ . Учитывая это обстоятельство и выбрав в качестве основных инварианты

$$\eta^p = 1/3 \eta_{ii}^p, \quad \eta_*^p = \sqrt{1/3 \eta_{ik}^p \eta_{ki}^p - (\eta^p)^2}, \quad (5)$$

$$\beta = 1/3 \arccos \left[ -\sqrt{2} \frac{2(\eta^p)^3 - \eta^p \eta_{ik}^p \eta_{ki}^p + 1/3 \eta_{ik}^p \eta_{km}^p \eta_{mi}^p}{(\eta_*^p)^3} \right],$$

образующие одну из возможных полных систем независимых инвариантов упомянутого тензора и имеющие простой известный физический смысл, для изотропной среды будем иметь

$$\Psi = \Psi_*(\eta^p, \eta_*^p, \beta, T). \quad (6)$$

При выполнении (4) и (6) из (2) вытекают уравнения

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{\partial \Psi}{\partial \eta^p}, \quad (7)$$

$$D_\sigma = \frac{1}{3\eta_*^p} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \eta_*^p} + \frac{\operatorname{ctg} \beta}{\eta_*^p} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right) D_\eta^p + \frac{\sqrt{2}}{3(\eta_*^p)^2 \sin 3\beta} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} [(D_\eta^p)^2 - (\eta_*^p)^2 I], \quad (8)$$

где  $\sigma = 1/3 \sigma_{ii}$ ;  $D_\sigma$  и  $D_\eta$  — девиаторы, соответственно, напряжений и скоростей  $\eta_{ik}^p$ ;  $I$  — единичный тензор. При ограничениях, определяемых условием (4) (отсутствие упрочнения, эффекта Баушингера и подобных явлений, связанных со скрытыми напряжениями), эти уравнения представляют собой наиболее общие уравнения связи между напряжением и неупругой деформацией элемента изотропной среды, совместимые с первым и вторым началами термодинамики и обобщенным принципом Онгагера.

Из уравнения (8) следует, что направления главных осей тензоров напряжения и скорости изменения пластической деформации элемента для рассматриваемого класса совпадают. Выражая с помощью этого уравнения инварианты тензора напряжения через элементы правой его части, получим уравнения

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \eta_*^p} = 3\sigma_* \cos(\alpha - \beta), \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} = 3\sigma_* \eta_*^p \sin(\alpha - \beta), \quad (9)$$

где  $\sigma_*$  и  $\alpha$  — инварианты этого тензора, аналогичные, соответственно инвариантам  $\eta_*^p$  и  $\beta$  тензора скоростей  $\eta_{ik}^p$ .

В соответствии с (7) и (8),  $\sigma$ ,  $\sigma_*$  и  $\alpha$  суть, вообще говоря, функции  $\eta^p$ ,  $\eta_*^p$  и  $\beta$ . Как известно, обычно можно считать, что неупругая деформация объема отсутствует и, следовательно,  $\eta^p \equiv 0$ . Если, кроме того,  $\sigma_*$  и  $\alpha$  не зависят и от  $\eta_*^p$ , то, как вытекает из (9), правая часть (8) будет однородна (с нулевой степенью однородности) по аргументам  $\eta_{ik}^p$ . Следовательно, при этом уравнение (8) превращается в реологическое уравнение состояния элемента среды, поведение которой фактически не зависит от времени (т. е. обладающей, наряду с упругостью, лишь атермической формой пластичности). Уравнения (9) в этом случае неявно содержат уравнение, связывающее лишь инварианты тензора напряжения и  $T$ , возможными конкретными формами которого являются, в частности, условия пластичности Мизеса и Сен-Венана. Нетрудно видеть также, что при не зависимости  $\sigma_*$  и  $\alpha$  от  $\eta_*^p$  условие совместимости для (9) может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\partial \sigma_*}{\partial \beta} = \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \sigma_* \operatorname{tg}(\alpha - \beta). \quad (10)$$



Отсюда, в частности, вытекает, что вместе с условием Мизеса ( $\sigma_* = \text{const}$  или, с более общей точки зрения,  $\sigma_* = C(T)$ ) необходимо  $\alpha = \beta$ , и, в соответствии с (9), уравнение (8) превратится в тензорно-линейное (проекции которого совпадают с уравнениями теории Рейсса).

Для того чтобы можно было учесть упрочнение, необходимо, чтобы хотя бы один из дополнительных в известном смысле параметров состояния  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$  не равнялся тождественно постоянной. Как известно, среди величин, которые в теории пластичности обычно принимаются в качестве параметра, непосредственно определяющего величину упрочнения, есть основания считать наиболее универсальной и удовлетворительной работу пластической деформации. В соответствии с этим тензор  $g_{(1)ik}$  определим равенствами  $g_{(1)ik} \equiv \sigma_{ik}$  ( $i, k = 1, 2, 3$ ), ибо тогда, на основании (3)

$$d\lambda_1 = \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik}^p \quad (10)$$

(такой выбор аргумента упрочнения может быть обоснован и с чисто термодинамической точки зрения). Если при этом все другие возможные проявления скрытых напряжений (эффект Баушингера и т. д.), как это обычно делается в теории пластичности, не учитывать, то тензоры  $g_{(n)}$  остальных дополнительных параметров можно, как и ранее, считать тождественно равными нулевому, так что функция  $f$  в общем случае будет функцией  $\varepsilon_{ik}^e$ ,  $T$  и  $\lambda_1$ . Эта функция должна быть представима в виде  $f = f_e(\varepsilon_{ik}^e, T) + f_p(\lambda_1, T)$ , ибо, вследствие структурной нечувствительности упругих свойств, из (1) должны вытекать уравнения связи между  $\sigma_{ik}$  и  $\varepsilon_{ik}^e$ ,  $T$ , не содержащие  $\lambda_1$ . В результате из (2) будем иметь

$$\sigma_{ik} = \Phi \frac{\partial \Psi}{\partial \eta_{ik}^p} \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (12)$$

где  $\Phi = \Phi(\lambda_1, T) \equiv (1 - \partial f_p / \partial \lambda_1)^{-1}$ . На основании второго начала  $0 \leq \partial f_p / \partial \lambda_1 < 1$ , так что  $\Phi \geq 1$ .

Для изотропных сред снова справедливо представление (6), при котором из (12) вытекают уравнения, отличающиеся от уравнений (7) и (8) лишь общим для всех членов в правых частях скалярным множителем  $\Phi$ . Поэтому все отмеченное выше в отношении уравнений (7) и (8) справедливо по существу и для этих уравнений. Разница состоит лишь в том, что  $\sigma$ ,  $\sigma_*$  и  $\alpha$  здесь будут в общем случае функциями  $\gamma^p$ ,  $\eta_*^p$ ,  $\beta$ ,  $T$  и  $\lambda_1$ . В соответствии с этим для чисто атермического случая упомянутые уравнения содержат в себе не условие пластичности, а условие упрочнения  $\sigma_* = h(\alpha, \lambda_1, T)$ , возможной частной формой которого является условие упрочнения Шмидта.

Таким образом, уравнения (7) и (8) и уравнения, вытекающие из (12) при выполнении (6) содержат все основные известные в настоящее время обобщения экспериментальных данных, касающиеся поведения квазиизотропных твердых тел при проявлениях атермической пластичности. Вместе с тем, как было показано, уравнения для сред, упруго-пластических в узком смысле, получаются из них как частный случай, соответствующий независимости инвариантов тензора напряжения от  $\gamma_*^p$ . В общем случае эти уравнения описывают поведение изотропных сред, обладающих также ползучестью и способностью к релаксации.

В заключение отметим, что из уравнений (12) вполне естественно вытекают основные уравнения теории пластического потенциала Мизеса-Прагера. (Попытка термодинамического обоснования этой теории была предпринята недавно Циглером (3), однако развитые им соображения фактически охватывают лишь класс случаев, определяемый при нашем подходе условием (4); ограниченная в этом отношении термодинамическая теория пластичности, весьма близкая к развитой в работе Циглера, была предложена нами еще в 1954 г. (4).)

В самом деле, при помощи (12) тождество  $d(\sigma_{ik}\gamma_{ik}^p) = \sigma_{ik}d\gamma_{ik}^p + \gamma_{ik}^p d\sigma_{ik}$  можно представить в виде

$$d(\sigma_{ik}\gamma_{ik}^p - \Psi\Phi) = -\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial T} dT - \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT - \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 + \gamma_{ik}^p d\sigma_{ik}. \quad (13)$$

Отсюда, предполагая (12) разрешимыми относительно  $\gamma_{ik}^p$ , получим, в частности, уравнения  $\gamma_{ik}^p = \partial \Theta / \partial \sigma_{ik}$  или, в иной форме:

$$d\varepsilon_{ik}^p = dt \frac{\partial \Theta}{\partial \sigma_{ik}}, \quad (14)$$

где  $\Theta(\sigma_{ik}, \lambda_1, T) \equiv \sigma_{ik}\gamma_{ik}^p(\sigma_{ik}, \lambda_1, T) - \Psi(\gamma_{ik}(\sigma_{ik}, \lambda_1, T), T)\Phi(\lambda_1, T)$ ;  $dt$ , если ползучесть и релаксация не учитываются, следует рассматривать уже не как дифференциал времени в буквальном смысле этого слова, а как весьма малую скалярную неотрицательную величину иного рода (представляющую собой с точностью до множителя весьма малое приращение функции нагружения).

Ленинградский инженерно-строительный институт

Поступило  
9 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Вакуленко, ДАН, 118, № 4 (1958); Научн. тр. Ленингр. инж.-стр. инст., в. 29 (1958). <sup>2</sup> А. А. Вакуленко, XVI научн. конф. Ленингр. инж.-стр. инст., Доклады, 1958, стр. 552—556. <sup>3</sup> H. Ziegler, Ing. Arch., 25, 58 (1957). <sup>4</sup> А. А. Вакуленко, Тезисы докл. на совещ. по теории упругости, теории пластичности и теоретическим вопросам строительной механики, 22—25 XII 1954, Изд. АН СССР, 1954, стр. 17.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

И. И. ВОРОВИЧ и Ю. П. КРАСОВСКИЙ

**О МЕТОДЕ УПРУГИХ РЕШЕНИЙ**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 19 II 1959)

Изучение малых упруго-пластических деформаций приводит к некоторым краевым задачам для нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных <sup>(1)</sup>, которые изучались рядом авторов (например, в <sup>(2)</sup> выяснены условия существования классических решений первой краевой задачи в «малом»).

В настоящей работе обосновывается приложение метода упругих решений для основных задач теории малых упруго-пластических деформаций без каких-либо предположений о малости параметров, определяющих задачу. Одновременно устанавливается существование обобщенных решений.

Как известно <sup>(1)</sup>, задача о малых упруго-пластических деформациях приводит к решению следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\left(\frac{m}{m-2} - \frac{\omega}{3}\right) \theta_{x_k} + (1 - \omega) \nabla^2 u_k - \frac{2}{3} e_i \frac{d\omega}{de_i} \sum_{s,t=1}^3 \bar{\theta}_{ks} \sum_{l=1}^3 \bar{\theta}_{lt} u_{x_s x_t} + \frac{p X_k}{G} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $m$  — число Пуассона;  $G$  — модуль сдвига;  $X_k$  — массовые силы;  $\bar{\theta}_{ks}$  даются соотношениями

$$\bar{\theta}_{ks} = \begin{cases} \left(u_{kx_s} - \frac{\theta}{3}\right) \frac{\sqrt{2}}{e_i}, & \text{если } k = s, \\ (u_{kx_s} + u_{sx_k}) \frac{1}{\sqrt{2} e_i}, & \text{если } k \neq s; \end{cases}$$

$$\theta = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz};$$

$$e_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \left[ (e_{xx} - e_{yy})^2 + (e_{xx} - e_{zz})^2 + (e_{yy} - e_{zz})^2 + \frac{3}{2} (e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \right]^{1/2};$$

$\omega$  — функция  $e_i$ , определяющая пластические свойства материала и удовлетворяющая для реальных материалов с упрочнением условиям

$$0 \leq \omega(e_i) \leq \omega(e_i) + \frac{d\omega}{de_i} e_i \leq \lambda < 1. \quad (2)$$

Пусть  $\Omega$  — ограниченная область, занятая деформируемым телом,  $\Gamma$  — граница  $\Omega$ .

Рассмотрим следующие граничные задачи:

I. Найти решение уравнения (1), если

$$u_k|_{\Gamma} = 0.$$

II. Найти решение уравнения (1), если

$$K\theta \cos(\nu x_k) + \sqrt{2} G e_i \sum_{m=1}^3 \bar{\theta}_{km} \cos(\nu x_m) = X_{\nu k} + G R_{\nu k}; \quad (3)$$



$$R_{vk} = \sqrt{2} \omega e_i \sum_{m=1}^3 \bar{\theta}_{km} \cos(\nu x_m). \quad (4)$$

Здесь  $K$  — модуль всестороннего сжатия;  $\cos(\nu x_k)$  — косинус угла между нормалью к  $\Gamma$  и осью  $x_k$ ;  $X_{\nu k}$  — поверхностные силы.

Для решения задач I, II будут использованы следующие функциональные пространства:

1. Пусть  $C_1$  — множество вектор-функций  $\mathbf{v}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ , дважды непрерывно дифференцируемых в  $\Omega$  и равных нулю в некоторой пограничной полосе. Зададим на  $C_1$  скалярное произведение

$$(\mathbf{a}\mathbf{b})_{H_1\Omega} = \int_{\Omega} \left\{ \frac{G}{3} \left[ (e_{xx}^{(a)} - e_{yy}^{(a)})(e_{xx}^{(b)} - e_{yy}^{(b)}) + (e_{xx}^{(a)} - e_{zz}^{(a)})(e_{xx}^{(b)} - e_{zz}^{(b)}) + \right. \right. \\ \left. \left. + (e_{yy}^{(a)} - e_{zz}^{(a)})(e_{yy}^{(b)} - e_{zz}^{(b)}) + \frac{3}{2} (e_{xy}^{(a)}e_{xy}^{(b)} + e_{xz}^{(a)}e_{xz}^{(b)} + e_{yz}^{(a)}e_{yz}^{(b)}) \right] + \frac{K}{2} \theta^{(a)}\theta^{(b)} \right\} d\Omega \quad (5)$$

и введем обозначение

$$(\mathbf{a}\mathbf{b}) = [(e_{xx}^{(a)} - e_{yy}^{(a)})(e_{xx}^{(b)} - e_{yy}^{(b)}) + (e_{xx}^{(a)} - e_{zz}^{(a)})(e_{xx}^{(b)} - e_{zz}^{(b)}) + \\ + (e_{yy}^{(a)} - e_{zz}^{(a)})(e_{yy}^{(b)} - e_{zz}^{(b)}) + \frac{3}{2} (e_{xy}^{(a)}e_{xy}^{(b)} + e_{xz}^{(a)}e_{xz}^{(b)} + e_{yz}^{(a)}e_{yz}^{(b)})].$$

Замыкание  $C_1$  в норме (5) назовем  $H_{1\Omega}$ .

2. Аналогично, пусть  $C_2$  — множество вектор-функций  $\mathbf{v}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ , непрерывно дифференцируемых в  $\Omega$  и удовлетворяющих условиям

$$\int_{\Omega} \mathbf{v} d\Omega = 0, \quad \int_{\Omega} \mathbf{R} \times \mathbf{v} d\Omega = 0,$$

где  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор точки в  $\Omega$ . На  $\Gamma$   $\mathbf{v}$  не подчинены никаким условиям. Скалярное произведение на  $C_2$  задаем по-прежнему выражением (5). Замыкая  $C_2$  во введенной норме, получаем гильбертово пространство  $H_{2\Omega}$ .

$$\|\mathbf{v}\|_{H_{2\Omega}} = \int_{\Omega} \left( \frac{3}{2} G e_i^2 + \frac{K \theta^2}{2} \right) d\Omega.$$

Определение 1. Обобщенным решением задачи I назовем вектор-функцию  $\mathbf{a}(u_1, u_2, u_3) \in H_{1\Omega}$  и удовлетворяющую интегральному тождеству

$$(\mathbf{a}\mathbf{v})_{H_{1\Omega}} - \frac{G}{3} \int_{\Omega} \omega(e_i^{(a)})(\mathbf{a}\mathbf{v}) d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\Omega} (X_1\varphi_1 + X_2\varphi_2 + X_3\varphi_3) d\Omega = 0 \quad (6)$$

для любой вектор-функции  $\mathbf{v}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ .

Определение 2. Решением задачи 2 назовем вектор-функцию  $\mathbf{b}(u_1, u_2, u_3) \in H_{2\Omega}$ , удовлетворяющую интегральному тождеству

$$(\mathbf{b}\mathbf{v})_{H_{2\Omega}} - \frac{G}{3} \int_{\Omega} \omega(e_i^{(b)})(\mathbf{b}\mathbf{v}) d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\Omega} (X_1\varphi_1 + X_2\varphi_2 + X_3\varphi_3) d\Omega = \\ = \int_{\Gamma} (X_{\nu 1}\varphi_1 + X_{\nu 2}\varphi_2 + X_{\nu 3}\varphi_3) d\Gamma$$

для любой вектор-функции  $\mathbf{v}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \in H_{2\Omega}$ .

Заметим, что если некоторая вектор-функция — обобщенное решение задачи I или II в смысле принятого здесь определения, то выполнены все условия равновесия тела, если их сформулировать с помощью принципа возможных перемещений Лагранжа; кроме того, обобщенное решение всегда будет классическим, если оно дважды непрерывно дифференцируемо.

Введем операторы  $A$  и  $B$  соотношениями

$$(A \mathbf{av})_{H_{1\Omega}} = \frac{G}{3} \int_{\Omega} \omega(e_i^{(a)}) (\mathbf{av}) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} (X_1 \varphi_1 + X_2 \varphi_2 + X_3 \varphi_3) d\Omega$$

для любого  $\mathbf{v}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \in H_{1\Omega}$  и

$$(B \mathbf{bv})_{H_{2\Omega}} = \frac{G}{3} \int_{\Omega} \omega(e_i^{(b)}) (\mathbf{bv}) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} (X_1 \varphi_1 + X_2 \varphi_2 + X_3 \varphi_3) d\Omega + \\ + \frac{1}{2} \int_{\Gamma} (X_{v_1} \varphi_1 + X_{v_2} \varphi_2 + X_{v_3} \varphi_3) d\Gamma$$

для любого  $\mathbf{v}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \in H_{2\Omega}$ . Легко показать, используя теорему Рисса что  $A$  и  $B$  действуют в пространствах  $H_{1\Omega}$  и  $H_{2\Omega}$  соответственно.

Очевидно, отыскание обобщенного решения краевой задачи I эквивалентно решению операторного уравнения

$$\mathbf{a} = A \mathbf{a}, \quad (7)$$

а отыскание обобщенного решения краевой задачи II эквивалентно решению операторного уравнения

$$\mathbf{b} = B \mathbf{b}. \quad (8)$$

**Теорема 1.** Пусть выполняются условия:

- 1)  $X_1, X_2, X_3 \in L_p, \quad p \geq 6/5$ ;
- 2)  $\omega(e_i)$  удовлетворяет условиям (2).

Тогда оператор  $A(\mathbf{a})$  есть оператор сжатия во всем пространстве  $H_{1\Omega}$ , причем имеет место соотношение

$$\|A(\mathbf{a}_1) - A(\mathbf{a}_2)\|_{H_{1\Omega}} \leq \lambda \|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2\|_{H_{1\Omega}} \quad \text{для любых } \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \in H_{1\Omega},$$

откуда вытекает однозначная разрешимость задачи I.

**Теорема 2.** Пусть выполнены все условия теоремы 1;  $X_{v_1}, X_{v_2}, X_{v_3}$  суммируемы на границе  $\Gamma$  со степенью  $q > 4/3$ ;  $\Gamma$  удовлетворяет условиям разрешимости второй краевой задачи теории упругости  $^{*(3)}$ .

Тогда оператор  $B(\mathbf{b})$  есть оператор сжатия во всем пространстве  $H_{2\Omega}$ , причем имеет место соотношение

$$\|B(\mathbf{b}_1) - B(\mathbf{b}_2)\|_{H_{2\Omega}} \leq \lambda \|\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2\|_{H_{2\Omega}} \quad \text{для любых } \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2 \in H_{2\Omega},$$

откуда вытекает однозначная разрешимость задачи II.

Из теорем 1 и 2 вытекает, что метод упругих решений для рассматриваемых задач теории пластичности будет сходиться в соответствующих пространствах со скоростью геометрической прогрессии со знаменателем  $\lambda$  при любом выборе начального приближения.

**Теорема 3.** Пусть  $X, Y, Z \in L_{2\Omega}, \Gamma \in \mathcal{L}_2(m\lambda)$ , а в случае задачи II  $X_{v_1}, X_{v_2}, X_{v_3} \in W_2^{(1)}$  на границе  $^*$ . В этом случае последовательности  $\mathbf{a}_n, \mathbf{b}_n$  упругих решений принадлежат  $W_2^{(2)}$  и сходятся в  $W_2^{(2)}$  со скоростью производной от геометрической прогрессии с знаменателем  $\lambda$ .

Из теоремы 3 вытекает, что последовательности упругих решений  $\mathbf{a}_n, \mathbf{b}_n$  сходятся равномерно в  $\bar{\Omega}$  со скоростью производной от геометрической прогрессии со знаменателем  $\lambda$  и сами решения принадлежат  $W_2^{(2)}$ .

\* Система внешних сил в случае краевой задачи II статически эквивалентна нулю.

Примечание 1. Известно <sup>(3)</sup>, что из сходимости в  $H_{i\Omega}$ ,  $i = 1, 2$ , вытекает сходимость  $u$ ,  $v$ ,  $w$  в  $W_2^{(1)}$ .

Примечание 2. Совершенно аналогичное рассмотрение нами проведено для уравнений, описывающих напряженное состояние пластин при малых упруго-пластических деформациях. При этом получены условия разрешимости основных краевых задач и обоснован метод упругих решений.

Примечание 3. Условие (2) наших теорем не может быть ослаблено, как показывает пример, рассмотренный в <sup>(4)</sup>, — если принять  $\lambda = 1$ , то уравнения (1) уже не всегда будут разрешимы.

Примечание 4. Отметим, что уравнениями с оператором сближения (типа (7), (8)) могут быть описаны многие физические процессы, так как отклонения от линейных соотношений между основными параметрами задачи носят часто характер зависимости «насыщения», при этом выполнены условия типа условий (2). Кроме рассмотренных здесь задач теории пластичности к этому же типу относятся и задачи на определение магнитного поля в железе, где, как известно, при больших напряжениях имеет место «насыщение», задачи о равновесии мембраны при больших прогибах и др.

Ростовский государственный  
университет

Поступило  
19 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. И л ь ю ш и н, Пластичность, М., 1948. <sup>2</sup> С. Г. П е т р о в а, ДАН, 114, № 1 (1957). <sup>3</sup> С. Г. М и х л и н, Проблема минимума квадратичного функционала, 1952. <sup>4</sup> В. М. Б а б и ч, Прикл. матем. и мех., 20, в. 6 (1956).



Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, М. Н. БРИЛЬ и Ю. Ф. КОПЕЛЕВ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ К-СПЕКТРОВ  
ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА В ТИТАНАТАХ СИСТЕМЫ  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$   
И ЕЕ СВЯЗЬ С ХАРАКТЕРОМ ПОЛЯРИЗАЦИИ АТОМОВ  
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 27 II 1959)

Исследования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения титана в материалах с высокой диэлектрической проницаемостью и сегнетоэлектриках, относящихся к кислородно-октаэдрическому типу, которые были выполнены в последние годы (<sup>1-4</sup>), показали, что структура спектров в соединениях с решеткой типа перовскита мало зависит от природы и размера катиона и в гораздо большей мере чувствительна к изменению условий поляризации поглощающего



Рис. 1. К-спектры поглощения титана в  $\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2$  при толщинах поглотителя  $5 \text{ мг/см}^2$  (1) и  $14 \text{ мг/см}^2$  (2)

атома в кристалле и переходу вещества в сегнетоэлектрическое состояние. Поэтому очень интересной казалась постановка более систематических экспериментальных исследований в этой области. С другой стороны важно выяснить возможность использования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов в сегнетоэлектрических материалах для оценки симметрии и величины внутреннего поля в кристаллах. В настоящей работе делается попытка исследования этих вопросов на примере нескольких соединений в системе  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ .

Изучались метатитанат бария ( $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ ); дититанат ( $\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ ); тетратитанат ( $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$ ) и титанат, полученный в условиях, в которых по данным некоторых исследователей (<sup>5</sup>) образуется трититанат бария\*.

Экспериментальные условия, в которых изучались рентгеновские спектры поглощения титана в упомянутых соединениях, и использованная аппаратура были описаны в предыдущих работах (<sup>1-4</sup>). Пересчитанные к шкале электронвольт экспериментальные края поглощения титана в изучавшихся титанатах бария изображены на рис. 1—3.

Рассмотрение и сопоставление этих данных с полученными ранее (<sup>4</sup>) позволяют сделать несколько заключений.

1. Рентгеновские спектры поглощения титана в мета-, ди- и тетратитанатах бария обладают характерной для каждого соединения и отличающейся друг от друга тонкой структурой. Это подтверждает сделанный нами ранее вывод о зависимости тонкой структуры этих спектров от кристаллической структуры титанатов и условий поляризации атомов в соединениях. С дру-

\* Соединения были получены Н. И. Щепочкиной (<sup>6</sup>), которая любезно предоставила их в наше распоряжение для выполнения настоящего исследования. Авторы пользуются случаем выразить ей глубокую признательность.

той стороны, указанные отличия в спектрах являются серьезным доводом в пользу признания дтитаната (в отношении которого, из-за трудности его исследования обычными методами, химики не пришли до сих пор к единому мнению) химическим соединением.

2. Спектры поглощения титана в тетратитанате и образце, которому можно было приписать состав  $\text{BaO} \cdot 3\text{TiO}_2$ , близки друг к другу. Оба титаната обладают также сходными рентгенограммами. Это, в согласии с выводами, к которым пришла на основании данных физико-химических исследований

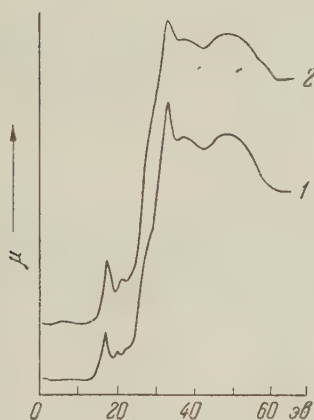


Рис. 2.  $K$ -спектры поглощения титана в  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  при толщинах поглотителя  $5 \text{ мг/см}^2$  (1) и  $9 \text{ мг/см}^2$  (2)

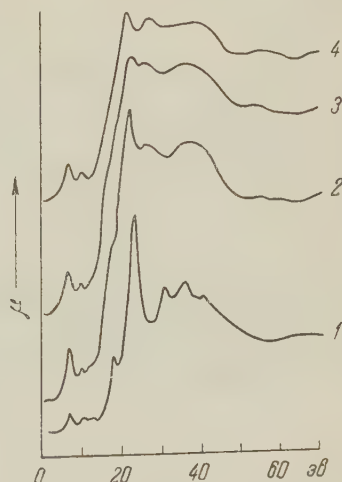


Рис. 3.  $K$ -спектры поглощения титана в монотитанате (1), дититанате (2), трититанате (3) и тетратитанате (4) бария. Удельная плотность поглотителя  $5 \text{ мг/см}^2$

титанатов бария Н. И. Щепочкина <sup>(6)</sup>, может рассматриваться как указание на то, что трититанат бария не представляет собой индивидуального химического соединения.

3. Тонкие структуры рентгеновских  $K$ -спектров поглощения титана в различных образцах тетратитаната бария, полученных на основе материалов различной степени химической чистоты и в несколько различных условиях (рис. 1 настоящей статьи и рис. 3 сообщения <sup>(4)</sup>), отличаются друг от друга. Параллельно изменяются также и диэлектрические характеристики материалов. Это является дополнительным свидетельством в пользу сделанного нами ранее вывода о связи между тонкой структурой рентгеновских спектров атомов и условиями их поляризации в диэлектрических материалах.

4. Наиболее сложной и богатой флуктуациями является тонкая структура рентгеновского  $K$ -спектра поглощения титана в сегнетоэлектрическом метатитанате бария. Расщепление  $1s-4p$ - и  $1s-5p$ -полос поглощения в спектре титана в соединении достигает наибольшей величины. Кажется естественным связать наблюдающееся явление с большой величиной внутреннего поля в этих кристаллах и рассматривать его как некоторый аналог штарковского расщепления в электрическом поле соответствующих возбужденных уровней в кристалле, на которые переходят  $1s$ -электроны исследуемого атома в результате поглощения рентгеновских лучей.

Если это так, то не исключена возможность постановки и решения обратной задачи и использования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов в этих телах для определения симметрии внутреннего поля в кристалле и оценки его величины.

Следуя Кондону (7), можно (8) получить соотношения, устанавливающие связь между величиной штарковского расщепления соответствующих линий поглощения в спектре титана в  $\text{BaTiO}_3$  и напряженностью поля в кристалле.

Для  $n = 4$  расстояние между компонентами расщепленного дублета

$$w = \pm 0,55E \text{ эв}, \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность поля, действующего на ион титана в  $10^5$  э. с. ед.

Для  $n = 5$

$$w = \pm 0,88 E \text{ эв}. \quad (2)$$

Так как полученные нами экспериментальные значения величины расщепления для линий поглощения титана, связанных с переходом  $1s$ -электронов на  $4p$ - и  $5p$ -уровни (рис. 1), равны соответственно 4,8 и 5 эв, то, пользуясь соотношениями (1) и (2), получаем следующую оценку для внутреннего поля, действующего на ион титана:

$$E_{\text{внутр}}(\text{Ti}) = (6 - 8) \cdot 10^5 \text{ э. с. ед.}$$

Пользуясь вычисленной Слэтером (9) ионной поляризуемостью титана  $0,95 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  и значением объема элементарной ячейки  $\text{BaTiO}_3$  ( $64 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ), можно оценить величину спонтанной поляризации  $P$ , происходящей от смещения ионов титана:

$$P = 1 \cdot 10^4 \text{ э. с. ед.}$$

Вычисленная таким образом величина составляет примерно 20% всей спонтанной поляризации титаната бария и близка к оценкам этой величины, вытекающим из других соображений (10).

5. В условиях спонтанной поляризации ион титана в кристалле  $\text{BaTiO}_3$  оказывается смещенным из центра куба. Это приводит к понижению симметрии кристалла, степень которого зависит от направления упомянутого смещения. Так, при смещении иона титана вдоль оси  $[001]$  симметрия кристалла понижается от кубической  $C_{4v}$  и характеризуется, таким образом, наличием оси четвертого порядка ( $C_4$ ) и четырех проходящих через нее плоскостей симметрии ( $\sigma_v$  и  $\sigma'_v$ ). Соответственно при смещении иона титана вдоль осей  $[111]$  и  $[011]$  симметрия кристалла понижается до  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ . Это, как известно (11), должно сопровождаться полным или частичным расщеплением вырожденных уровней, число которых может быть определено с помощью методов теории представлений точечных групп, описанных, например, в (11).

Среди неприводимых представлений группы преобразований симметрий куба  $O_h$  имеются одномерные, двумерные и трехмерные представления, отвечающие простым и вырожденным уровням энергии соответствующей кратности. При понижении симметрии кристалла волновые функции вырожденных состояний могут осуществлять уже приводимое представление новой группы симметрии. Разложение этого представления на неприводимое представление новой группы позволяет исследовать снятие вырождения. Наибольшее число расщеплений (три) может возникнуть при снятии вырождения уровня, отвечающего трехмерному представлению.

Как показывают вычисления, трехмерные представления группы  $O_h$  при изменении симметрии кристалла до  $C_{4v}$  и  $C_{3v}$  распадаются на одно двумерное и одно одномерное представления. Соответственно для симметрии  $C_{2v}$  имеет место расщепление на три одномерных представления.

Физически это означает, что связанное со спонтанной поляризацией смещение иона титана в титанате бария в направлениях  $[001]$  и  $[111]$  может привести лишь к раздвоению трехкратно вырожденных уровней, в то время как смещение по направлению  $[011]$  должно приводить к полному расщеплению уровня на три. Указанное расщепление уровней, сказывающееся



мультиплетности конечного уровня перехода 1s-электрона в процессе поглощения рентгеновских лучей в кристалле, при благоприятных условиях может проявляться в сложной структуре соответствующих линий поглощения в рентгеновских спектрах титана в  $\text{BaTiO}_3$  и в принципе позволяет исследовать условия спонтанной поляризации этих кристаллов в широкой области температур. Поэтому в нашей лаборатории проводятся исследования, имеющие целью получение необходимых экспериментальных данных, отсутствующих в настоящее время.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1959

Одесский педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый, М. Н. Бриль, ДАН, **105**, 943 (1955).  
Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый, М. Н. Бриль, Изв. АН СССР, **20**, 784 (1956).  
<sup>2</sup> Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, И. Б. Старый, ДАН, **117**, 597 (1957).  
<sup>3</sup> Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, И. Б. Старый, ДАН, **122**, 201 (1958).  
<sup>4</sup> D. Rase, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., **38**, № 3 (1955).  
<sup>5</sup> Н. И. Щепочина, Тр. Инст. геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, в. 11 (1958).  
<sup>6</sup> E. U. Condon, Phys. Rev., **43**, 648 (1933).  
<sup>7</sup> Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, Ю. Ф. Копелев, Научн. зап. Одесск. гос. пед. инст., кафедра физ., матем., естествозн., в. 3 (1959).  
<sup>8</sup> L. C. Slater, Phys. Rev., **78**, 48 (1950).  
<sup>9</sup> Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, 1957.  
<sup>10</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, 1948.

И. И. ОЛЬХОВСКИЙ

# О МЕТОДЕ МОМЕНТНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ В ОБОБЩЕННОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 25 II 1959)

1. В работах <sup>(1,2)</sup> было отмечено, что кинетическое уравнение Больцмана не содержит ограничений на величину  $\varepsilon = \Delta t_p / \Delta t$  ( $\Delta t_p$  — время релаксации одноатомного газа,  $\Delta t$  — характерный для некоторой рассматриваемой задачи интервал времени). Оба предельных случая ( $\varepsilon \ll 1$ ,  $\varepsilon \gg 1$ ) решения уравнения Больцмана по параметру  $\varepsilon$  исследовались <sup>(3,4)</sup>. Поэтому естественно поставить вопрос о таком методе решения уравнения Больцмана, который не налагает требований на  $\varepsilon$ .

В <sup>(5)</sup> было предложено разложение безразмерной функции распределения  $g$  по трехмерным полиномам Эрмита  $H^{(s)}$ :

$$g = g_0 \sum_s \sum_{i_1 \dots i_s} \frac{1}{s!} \alpha_{i_1 \dots i_s}^{(s)} H_{i_1 \dots i_s}^{(s)}; \quad (1)$$

$g_0$  — весовая функция.

В <sup>(2)</sup> из уравнения Больцмана была получена система уравнений для  $\alpha^{(s)}(\mathbf{r}, t)$  без использования уравнений сохранения сплошной среды:

$$\begin{aligned} 2 \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \delta_{i_1 i_2} \frac{\partial c_e}{\partial x_{i_3}} \alpha_{i_4 \dots i_s}^{(s-3)} + \frac{d \ln c_e^2}{dt} \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \delta_{i_1 i_2} \alpha_{i_3 \dots i_s}^{(s-2)} + \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_{i_2}} \alpha_{i_3 \dots i_s}^{(s-2)} + \\ + \frac{1}{c_e} \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \left( \frac{du_{i_1}}{dt} - X_{i_1} \right) \alpha_{i_2 \dots i_s}^{(s-1)} + 2 \frac{\partial c_e}{\partial x_\gamma} \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \delta_{i_1 i_2} \alpha_{i_3 \dots i_s}^{(s-1)} + \\ + \frac{1}{nc_e^s} \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} (nc_e^{s+1} \alpha_{i_1 \dots i_s}^{(s-1)}) + \frac{d \alpha_{i_1 \dots i_s}^{(s)}}{dt} + \left( \frac{d \ln nc_e^s}{dt} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} \right) \alpha_{i_1 \dots i_s}^{(s)} + \\ + \sum_{\hat{p}_{i_1 \dots i_s}} \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} \alpha_{i_2 \dots i_s}^{(s)} + \frac{1}{nc_e^s} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} (nc_e^{s+1} \alpha_{i_1 \dots i_s}^{(s+1)}) = J_{i_1 \dots i_s}^{(s)}; \quad (2) \\ J_{i_1 \dots i_s}^{(s)} = \frac{1}{2} \sum_{r, p, \rho, \sigma} \beta_{i_1 \dots i_s, \rho_1 \dots \rho_r, \sigma_1 \dots \sigma_p}^{(srp)} \alpha_{\rho_1 \dots \rho_r}^{(r)} \alpha_{\sigma_1 \dots \sigma_p}^{(p)}. \end{aligned}$$

Здесь  $n = \int f d\mathbf{c}$ ;  $c_e = \sqrt{2/3} e(t, \mathbf{r})$ ;  $e = \frac{1}{\rho} \int \frac{mc^2}{2} f d\mathbf{c}$ ;  $f$  — функция распределения;  $\beta^{(srp)}$  — функция от  $c_e$ , определяемая законом взаимодействия между частицами <sup>(5)</sup>.

\* Везде по повторяющимся индексам проводится суммирование.  $\hat{p}_{i_1 \dots i_s}$  обозначает суммирование по различающимся друг от друга членам, полученным в результате перестановки индексов.

Так как использование (1) не налагает требований на  $\epsilon$ , то система была названа нами системой уравнений обобщенной гидродинамики. В настоящей работе предлагается метод решения (2), также предполагающий требования на  $\epsilon$ .

2. Отметим основные свойства системы (2)

I.  $J_s^{(s)} = 0$ ,  $\sum_i J_{ii}^{(2)} = 0$ , т. е. законы сохранения массы, количества движения и энергии для средних величин являются точным следствием уравнения Больцмана;  $J_s^{(s)} \neq 0$  и  $\sim 1/\tau$ ;  $\tau$  — время порядка времени релаксации,  $1/\tau = nB_1^{(2)}$ ;

$$B_1^{(s)} = \frac{s!}{\pi^{1/2}(2s+1)!} 2^{\kappa+2s+1} \left( \frac{2k_{11}}{m} \right)^{2/(\nu-1)} \Gamma \left( \frac{\kappa+3}{2} + s \right) A(\nu) c_e^{\kappa}; \quad \kappa = \frac{\nu-5}{\nu-1}$$

для потенциала взаимодействия типа  $\frac{k_{11}}{(\nu-1)r^{\nu-1}}$ .

II. Для  $J^{(2)}$  и  $J^{(3)}$  до моментов 5-го порядка включительно получим

$$J_{i_1 i_2}^{(2)} = \frac{6}{\tau} \left\{ A_{20}^{(2)} \alpha_{i_1 i_2}^{(2)} + A_{22}^{(2)} (\delta_{i_1 i_2} \alpha_{\rho_1 \rho_2}^{(2)} \alpha_{\rho_1 \rho_2}^{(2)} - 3 \alpha_{i_1 \rho_1}^{(2)} \alpha_{i_2 \rho_2}^{(2)}) + \right. \\ \left. + A_{40}^{(2)} (\delta_{i_1 i_2} \alpha_{\rho_1 \rho_1 \rho_2 \rho_2}^{(4)} - 3 \alpha_{i_1 i_2 \rho_1 \rho_1}^{(4)}) \right\}, \quad (3)$$

$$J_{i_1 i_2 i_3}^{(3)} = \frac{1}{\tau} \left\{ A_{30}^{(3)} \left( \sum_{\hat{p}} \alpha_{i_1 \rho_1 \rho_1}^{(3)} \delta_{i_2 i_3} - 9 \alpha_{i_1 i_2 i_3}^{(3)} \right) + \right.$$

$$+ A_{23}^{(3)} \sum_{\hat{p}} (3 \alpha_{i_1 i_2}^{(2)} \alpha_{i_3 \rho_1 \rho_1}^{(3)} - 6 \alpha_{i_1 \rho_1}^{(2)} \alpha_{i_2 i_3 \rho_1}^{(3)} + 4 \delta_{i_1 i_2} \alpha_{\rho_1 \rho_2}^{(2)} \alpha_{i_3 \rho_1 \rho_2}^{(3)} - 4 \delta_{i_1 i_2} \alpha_{i_3 \rho_1}^{(2)} \alpha_{\rho_1 \rho_2 \rho_2}^{(3)}) + \\ \left. + A_{50}^{(3)} \left( \sum_{\hat{p}} \alpha_{i_1 \rho_1 \rho_1 \rho_2 \rho_2}^{(5)} \delta_{i_2 i_3} - 9 \alpha_{i_1 i_2 i_3 \rho_1 \rho_1}^{(5)} \right) \right\},$$

$$\text{где } A_{20}^{(2)} = -1, A_{22}^{(2)} = \frac{B_1^{(3)} - B_1^{(2)}}{6B_1^{(2)}}, A_{40}^{(2)} = \frac{1}{2} A_{22}^{(2)}, A_{30}^{(3)} = 1, A_{23}^{(3)} = A_{50}^{(3)} = \frac{3}{2} A_{22}^{(2)}.$$

Для указанного выше потенциала взаимодействия (5)

$$\left| \frac{B_1^{(3)} - B_1^{(2)}}{B_1^{(2)}} \right| < \frac{1}{7}, \text{ если } 3 \leq \nu \leq \infty.$$

Следовательно, для  $s=2, 3$  до моментов 5-го порядка включительно независимо от величины  $\alpha_{s \geq 2}^{(s)}$  выполняется условие\*

$$|A_{rp}^{(s)}|_{s=r+p} \gg |A_{rp}^{(s)}|_{s \neq r+p}. \quad (4)$$

Так как для максвелловской модели для любого  $s$   $\beta_{s=r+p}^{(srp)} \neq 0$ , то можно думать, что (4) имеет место и в общем случае.

III. По определению плотности и скорости  $\alpha^{(0)} = 1$ ,  $\alpha^{(1)} = 0$ , следовательно, левая часть (2) при  $s \leq 3$  содержит члены, не исчезающие, если стремиться к нулю  $\alpha_{s \geq 2}^{(s)}$  и его производные. В этом случае левая часть (2) стремится к нулю только при  $s \geq 4$ . Неисчезающие члены (при  $s \leq 3$ ) линейны относительно  $\rho$ ,  $u$ ,  $e$ .

IV. Число членов порядка  $s-3$ ,  $s-2$ ,  $s-1$ ,  $s$  в левой части (2) соответственно равно  $\frac{1}{2}s(s-1)(s-2)$ ,  $3s(s-1)$ ,  $\frac{3}{2}s(s+3)$ ,  $(8+3s)$ ,

\* Для более точной оценки высших членов можно ввести нормы  $\alpha^{(s)}$ . Однако для различных задач точность несколько различна, поэтому мы не проводим более тщательной оценки.



если, конечно, ни один из членов не равен нулю; число членов  $(s+1)$ -го порядка равно 3.

3. Предлагаемый метод решения (2) заключается в пренебрежении моментами  $(s+1)$ -го порядка и выше по сравнению с моментами до  $s$ -го порядка включительно. Приведем системы уравнений первого, второго и третьего приближений (нулевое и первое приближения совпадают в силу  $\alpha^{(1)} = 0$ )\*:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_\gamma}{\partial x_\gamma} = 0, \quad \frac{\partial u_{i_1}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} = X_{i_1} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_{i_1}}, \quad P = \rho c_e^2; \quad (5)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_\gamma}{\partial x_\gamma} = 0, \quad \frac{\partial u_{i_1}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} = X_{i_1} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{\gamma i_1}}{\partial x_\gamma}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial P_{i_1 i_2}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial P_{i_1 i_2}}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} P_{i_1 i_2} + \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} P_{\gamma i_2} + \frac{\partial u_{i_2}}{\partial x_\gamma} P_{\gamma i_1} = \frac{6}{\tau} (P \delta_{i_1 i_2} - P_{i_1 i_2});$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_\gamma}{\partial x_\gamma} = 0, \quad \frac{\partial u_{i_1}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} = X_{i_1} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{\gamma i_1}}{\partial x_\gamma},$$

$$\frac{\partial P_{i_1 i_2}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial P_{i_1 i_2}}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} P_{i_1 i_2} + \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} P_{\gamma i_2} + \frac{\partial u_{i_2}}{\partial x_\gamma} P_{\gamma i_1} + \frac{\partial S_{\gamma i_1 i_2}}{\partial x_\gamma} = \frac{6}{\tau} (P \delta_{i_1 i_2} - P_{i_1 i_2})$$

$$\frac{\partial S_{i_1 i_2 i_3}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial S_{i_1 i_2 i_3}}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} S_{i_1 i_2 i_3} + \sum_{\hat{p}_{i_1 i_2 i_3}} \frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_\gamma} S_{\gamma i_2 i_3} - \frac{1}{\rho} \sum_{\hat{p}_{i_1 i_2 i_3}} P_{i_1 i_2} \frac{\partial P_{\gamma i_3}}{\partial x_\gamma} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \sum_{\hat{p}_{i_1 i_2 i_3}} \{ c_e^2 P_{\gamma i_1} \delta_{i_2 i_3} + c_e^2 P_{i_2 i_3} \delta_{\gamma i_1} - \rho c_e^4 \delta_{\gamma i_1} \delta_{i_2 i_3} \} = \frac{1}{\tau} \left( \sum_{\hat{p}_{i_1 i_2 i_3}} S_{i_1 p_1 p_1} \varepsilon_{i_2 i_3} - 9 S_{i_1 i_2 i_3} \right)$$

Уравнения сохранения энергии различных приближений получим, суммируя уравнения для  $P_{ii}$  в (6), (7):

$$\frac{dP}{dt} + \frac{5}{3} P \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} = 0; \quad (5)$$

$$\frac{dP}{dt} + P \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} + \frac{2}{3} \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} P_{\gamma \nu} = 0; \quad (6)$$

$$\frac{dP}{dt} + P \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} + \frac{2}{3} \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} P_{\gamma \nu} + \frac{1}{3} \frac{\partial S_{\gamma p_1 p_1}}{\partial x_\gamma} = 0. \quad (7)$$

Из ортогональности  $H^{(s)}$  следует, что излагаемый метод дает не решение некоторого уравнения, полученного усреднением уравнения Больцмана, а приближенное решение самого уравнения Больцмана. Ясно также, что ограничения на  $\varepsilon$  метод не предполагает. Можно думать, что в IV следует, что даже в случае достаточно больших отклонений от локального равновесного состояния пренебрежение моментами  $(s+1)$ -го порядка в трансляционной части (2) возможно (конечно, при наличии не исчезающих членов низшего порядка). Соответствующее пренебрежение моментами  $(s+1)$ -го порядка в  $J_{s \geq 2}^{(s)}$  в силу II, (4) возможно при условии такого типа\*\*:

$$|\alpha_{i_1 i_2}^{(2)}| \gg |\delta_{i_1 i_2} \alpha_{p_1 p_1 p_2 p_2}^{(4)} - 3 \alpha_{i_1 i_2 p_1 p_1}^{(4)}|. \quad (8)$$

\* В (5), (6), (7) мы перешли от функций  $\alpha^{(s)}$  к „моментам“ (см. (5)). Кроме того в (5), (6), (7) опущены квадратичные по  $\alpha_{s \geq 2}^{(s)}$  члены.

\*\* В (2) мы предполагали более сильное ограничение  $|\alpha_{s \geq 2}^{(s)}| \ll 1$ .

(5), (6), (7) нелинейны по  $\rho$ ,  $u$ ,  $e$  (см. III). Число неизвестных функций и уравнений в каждом приближении равно: 5, 10, 20,...

В случае  $\varepsilon \ll 1$  решение (2) дает известные результаты (3). Действительно, уравнениями последовательных приближений по параметру  $\varepsilon$  будут:

$$0 = J_{\varepsilon^0}^{(s)}, \quad s \geq 2; \quad L_{\varepsilon^{r-1}}^{(s)} = J_{\varepsilon^r}^{(s)}, \quad s \geq 2, \quad r \geq 1, \quad (9)$$

где  $L$  — трансляционная часть (2).

Решением нулевого приближения (9) является:

$$\alpha_{\varepsilon^0}^{(s)} = 0, \quad s \geq 2 \quad \text{или} \quad P_{i_1 i_2}^{(0)} = P \delta_{i_1 i_2}, \quad S_{i_1 i_2 i_3}^{(0)} = 0, \dots \quad (10)$$

Из (9), (10), (2), (7'), III видно, что первое приближение определяется системой

$$\frac{\partial u_{i_1}}{\partial x_{i_2}} + \frac{\partial u_{i_2}}{\partial x_{i_1}} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_v}{\partial x_v} \delta_{i_1 i_2} = J_{\varepsilon^1}^{(2)}, \quad \frac{1}{c_e} \sum_{\hat{p}_{i_1 i_2 i_3}} \frac{\partial c_e^2}{\partial x_{i_1}} \delta_{i_2 i_3} = J_{\varepsilon^1}^{(3)}, \quad 0 = J_{\varepsilon^1}^{(s)}, \quad s \geq 4. \quad (11)$$

определяет  $\alpha_{\varepsilon^1}^{(s)}|_{s \geq 2}$  через оператор Навье—Стокса и оператор

$$\frac{1}{c_e} \sum_{\hat{p}_{i_1 i_2 i_3}} \frac{\partial c_e^2}{\partial x_{i_1}} \delta_{i_2 i_3}. \quad \text{Если в } J_{\varepsilon^1}^{(2)} \text{ пренебречь моментами порядка } s \geq 4 \text{ и квадратичными членами } \alpha_{\varepsilon^1}^{(s)}|_{s=2,3}, \text{ то (11) приведет к уравнениям Навье —}$$

Стокса. С этой же точностью из  $J_{\varepsilon^1}^{(3)}$  для  $S_{i_1 i_2 i_3}$  получим

$$S_{i_1 i_2 i_3}^{(1)} = \frac{1}{5} (S_{i_1 \rho \rho}^{(1)} \delta_{i_2 i_3} + S_{i_2 \rho \rho}^{(1)} \delta_{i_1 i_3} + S_{i_3 \rho \rho}^{(1)} \delta_{i_1 i_2}), \quad (12)$$

где  $S_{i_1 \rho \rho}^{(1)} = -2\lambda \frac{\partial T}{\partial x_{i_1}}$ ;  $c_e^2 = \frac{kT}{m}$ ;  $\lambda$  — первое приближение коэффициента теплопроводности по Чепману (3). (12) совпадает с условием применимости 13-моментного приближения Града (5).

Из изложенного следует; 1) уравнения Эйлера (см. (5)) справедливы с некоторой степенью точности при любом значении  $\varepsilon$ , тогда как уравнения Навье — Стокса и другие приближения метода Энского — Чепмана, являющегося более точным по сравнению с методом моментов в области  $\varepsilon \ll 1$ , при  $\varepsilon \gtrsim 1$  теряют смысл; 2) 13-моментное приближение Града, по-видимому, занимает промежуточное положение в полученном нами ряду моментных приближений, а именно, в ряду 5-, 10-, 20-моментных приближений.

Отметим также, что уравнения (5), (6), (7) совместно с граничными условиями Максвелла (см. (5,6)) дают возможность решать граничные задачи обобщенной гидродинамики (см. (7)).

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценные советы и обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Ольховский, ЖЭТФ, **31**, 238 (1956). <sup>2</sup> И. И. Ольховский, ДАН, **118**, № 3, 468 (1958). <sup>3</sup> S. Chapman, T. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge, 1939. <sup>4</sup> H. Jaffé, Ann. Phys., **6**, 195 (1930). <sup>5</sup> H. Grad, Comm. Pure and Appl. Math., **2**, № 4, 331 (1949). <sup>6</sup> И. И. Ольховский, ДАН, **123**, № 2 (1958). <sup>7</sup> И. И. Ольховский, ДАН, **123**, № 5 (1958).

М. Г. ПЕТРАШКУ и А. К. МИХУЛ

## ДЕЛЕНИЕ ЯДЕР $\text{Th}^{232}$ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ $\mu^-$ - И $\pi^-$ -МЕЗОНАМИ

(Представлено академиком В. И. Векслером 10 II 1959)

Введение. Деление тяжелых ядер  $\mu^-$ -мезонами может осуществляться двумя путями:

I. Ядро возбуждается при оптическом переходе  $2p \rightarrow 1s$   $\mu^-$ -мезона в мезоатоме и делится, если энергия перехода превышает порог фотоделения.

II. Путем поглощения мезона нуклонами ядра по реакции  $\mu^- + p \rightarrow n + \nu$ .

Д. Ф. Зарецкий <sup>(1)</sup> обратил внимание на возможность безрадиационного возбуждения ядра по схеме I наряду с испусканием  $\gamma$ -кванта при радиационном переходе и последующем возбуждении ядра. Если такой процесс безрадиационного возбуждения в действительности имеет место, то вероятность деления может превышать вероятность деления по схеме II, при которой параметр  $Z^2/A$ , характеризующий способность ядра к делению, уменьшается по отношению к исходному ядру <sup>(2)</sup>. Для урана Зарецкий получил отношение  $W_b/W_\gamma = 5 \div 20$ , где  $W_b$  — вероятность безрадиационного возбуждения и  $W_\gamma$  — вероятность испускания  $\gamma$ -кванта при  $2p \rightarrow 1s$ -переходе.

Принимая во внимание вероятность фотоделения урана при энергии возбуждения 6,5 Мэв, равную 0,24 <sup>(3)</sup>, можно было бы ожидать, что в среднем из 5 случаев захвата  $\mu^-$ -мезонов атомами урана один будет сопровождаться делением. Результаты работы <sup>(4)</sup> свидетельствуют о том, что приблизительно на 13 захваченных  $\mu^-$ -мезонов приходится одно деление. Считая, что процесс идет целиком по схеме I, имеем  $W_b/W_\gamma = 0,51 \pm 0,08$ .

Интересно получить сведения о вероятности безрадиационного деления тория. Известно, что для тория при возбуждении  $\gamma$ -квантами с энергией 6,5 Мэв вероятность деления составляет  $\geq 0,20$  <sup>(3)</sup>. Следовательно, если деление ядер тория осуществляется путем безрадиационного возбуждения и для передачи энергии возбуждения существенную роль играют те же каналы, что и в случае урана, то вероятность деления тория не должна быть меньше, чем вероятность деления урана.

В настоящей работе одновременно с изучением деления тория  $\mu^-$ -мезонами изучается и деление при захвате  $\pi^-$ -мезонов, ввиду того, что в оценке вероятности первого процесса необходимо знать эффект от захвата  $\pi^-$ -мезонов ядрами тория, так как пучок  $\mu^-$ -мезонов не является чистым.

Метод исследования. Фотопластинки НИКФИ-Р с толщиной эмульсионного слоя 200  $\mu$  пропитывались в 4% растворе нитрата тория  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в течение 1 часа и затем просушивались. Количество тория, введенного в эмульсию, определялось путем счета следов  $\alpha$ -частиц длиной 14  $\div$  18  $\mu$  и составляло  $0,027 \div 0,032$  г/см<sup>3</sup> в разных пластинках. Было проведено два типа облучений.

I. Облучение  $\mu^-$ -мезонами производилось в условиях работы <sup>(4)</sup>. Среднее число остановок мезонов в эмульсии равнялось 400 см<sup>-2</sup>.



II. Облучение медленными  $\pi^-$ -мезонами проводилось в пучке  $\pi^-$ -мезонов энергией 150 Мэв за медным фильтром толщиной 8 см. Среднее число остановок в этом случае равнялось  $2200 \text{ см}^{-2}$ . Регистрация остановок  $\pi^-$ - и  $\mu^-$ -мезонов и актов деления ядер тория производилась при просмотре «площади» на микроскопе МБИ-3 с увеличением  $300\times$ . Зарегистрированные случаи анализировались при увеличении  $1350\times$ .

### Экспериментальные результаты.

1. Деление тория при захвате  $\pi^-$ -мезонов. В пластинках, облученных  $\pi^-$ -мезонами, было наблюдеено 11075 остановок. Приводим распределение для 2847  $\sigma$ -звезд.

Число лучей в звезде	0	1	2	3	4	5	6
Число звезд	1379	571	393	342	128	31	3

Сравнивая распределение звезд по лучам с данными работы <sup>(5)</sup>, можно заключить, что примесь  $\mu^-$ -мезонов в нашем случае составляет  $\sim 15\%$ . Следовательно, из 11075 остановок около 9400 относятся к  $\pi^-$ -мезонам. На той же площади было зарегистрировано 17 актов деления тория со следующими длинами пробегов осколков деления:

№№ случаев	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пробеги осколков { I	14	9	11	12	12	11	12	13	10
в $\mu$ { II	14	10	11	11	12	12	11	11	11

№№ случаев	10	11	12	13	14	15	16	17
Пробеги осколков { I	12	10	14	13	12	12	14	12
в $\mu$ { II	14	14	8	14	13	10	10	11

Учитывая результаты, полученные при захвате  $\mu^-$ -мезонов, которые приведены ниже, можно отметить, что  $\sim 0,5$  случаев деления из 17 возможны за счет  $\mu^-$ -мезонов. Таким образом, вероятность  $P(\pi^-)$ , с которой отрицательный  $\pi^-$ -мезон при остановке в эмульсии вызывает деление, равна  $(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ .

2. Деление тория при захвате  $\mu^-$ -мезонов. В пластинках, облученных  $\mu^-$ -мезонами, наблюдеено 11270 остановок. Примесь  $\pi^-$ -мезонов составляла  $0,2 \pm 0,1\%$ . Можно ожидать, что не более  $1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 22 \approx 0,1$  деления являются результатом захвата  $\pi^-$ -мезонов. Всего было обнаружено 3 случая, которые следует считать результатом деления тория  $\mu^-$ -мезонами, со следующими длинами пробегов осколков деления:

№№ случаев	1	2	3
Пробеги осколков { I	13	14	13
в $\mu$ { II	11	9	10

Вероятность  $P(\mu)$ , с которой  $\mu^-$ -мезон вызывает деление при остановке, получена равной  $(2,7 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$ .

Обсуждение результатов. Вероятность атомного захвата  $P_c$  мезонов тория была рассчитана на основе закона Ферми — Теллера <sup>(6, 7, 4)</sup> с учетом того, что атомы тория при наполнении эмульсии входят только в желатину <sup>(8)</sup>, и получена равной  $(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ . Вероятность деления  $P_f(\pi^-)$  тория  $\pi^-$ -мезонами рассчитана по формуле  $P_f(\pi^-) = P(\pi^-) / 0,4P_c$  и составляет  $0,13 \pm 0,04$ . Вероятность деления  $P_f(\pi^-)$  для урана по данным работы <sup>(9)</sup> равна  $0,42 \pm 0,15$ . Сравнивая эти результаты, можно видеть, что в пределах ошибок измерений отношение вероятностей деления тория и урана равно отношению соответствующих сечений фотоделения. Отношение сечений фотоделения тория и урана для  $\gamma$ -квантов с энергией 140 Мэв по данным работы <sup>(10)</sup> равно  $(43,3 \pm 1,4 \text{ мбарн}) / (147 \pm 4 \text{ мбарн})$ .

Вероятность деления тория  $\mu^-$ -мезонами равна  $P_f(\mu^-) = P(\mu^-)/0,4P_c = 0,018 \pm 0,012$ . Этот результат позволяет оценить отношение вероятностей безрадиационного возбуждения и испускания  $\gamma$ -кванта при  $2p \rightarrow 1s$  переходе. Считая, что процесс идет целиком по схеме (1), имеем

$$\frac{W_b}{W_\gamma} = 0,1 \pm 0,07.$$

Верхний предел этого отношения в несколько раз меньше соответствующего результата для урана. По-видимому, это расхождение можно объяснить на основе схемы I, предполагая, что в случае тория обратная передача энергии возбуждения ядра мезону с переходом последнего из  $1s$  в  $2p$ -состояние вероятнее, чем для урана.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что каталитическое деление  $(^1)$  тория  $\mu^-$ -мезонами путем безрадиационного захвата является маловероятным. Используя оценки из работы  $(^1)$  для вероятности внутренней конверсии, получаем, что необходимо около 30 захватов  $\mu^-$ -мезонов атомами тория, чтобы произошло одно каталитическое деление.

В заключение авторы выражают благодарность профессорам Х. Хулубею, В. П. Джелепову, Б. М. Понтекорво, а также В. М. Сидорову, А. Е. Игнатенко и С. Ионеску за постоянный интерес к работе и ценные советы и М. Н. Антоновой и Л. К. Василенко за помощь при просмотре пластинок.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
24 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Ф. Зарецкий, Работа 15/P 2227, 2-я Женевск. конф. по мирному использованию атомной энергии. <sup>2</sup> J. R. Huizenga, Phys. Rev., 109, 484 (1958). <sup>3</sup> Л. Е. Лазарева, Б. И. Гарилов, Б. Н. Валуев, Г. Н. Зацепина, В. С. Ставицкий, Докл. на конф. по мирному использованию атомной энергии в Москве, 1955 г., Отд. физ.-матем. наук, стр. 346. <sup>4</sup> А. К. Михул, М. Г. Петрашку, ДАН, 124, № 1 (1959). <sup>5</sup> M. Demeur, H. Huleux, G. Vanderhaeghe, Nuovo Cim., 10, 509 (1956). <sup>6</sup> E. Fermi, E. Teller, Phys. Rev., 72, 399 (1947). <sup>7</sup> J. C. Sens, R. A. Swanson, V. L. Telegdi, D. D. Yovanovitch, Nuovo Cim., 7, 536 (1958). <sup>8</sup> О. В. Ложкин, В. П. Шамоу, ЖЭТФ, 28, 739 (1955). <sup>9</sup> Н. А. Перфилов, Н. С. Иванова, ЖЭТФ, 28, 732 (1955). <sup>10</sup> J. A. Jungerman, H. M. Steiner, Phys. Rev., 105, 585 (1958).

В. Г. СОЛОВЬЕВ

# УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ СИСТЕМЫ $N$ ЧАСТИЦ В ЗАДАЧЕ МНОГИХ ТЕЛ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 28 II 1959)

В работе <sup>(1)</sup> Н. Н. Боголюбов предложил новый вариационный принцип, являющийся обобщением известного метода В. А. Фока <sup>(2)</sup>; рассмотрение нового вариационного принципа было продолжено в <sup>(3-5)</sup>. В методе Фока минимум энергии ищется на классе квазинезависимых волновых функций отдельных частиц, а в новом вариационном принципе минимум энергии ищется на более широком классе функций, а именно: кроме квазинезависимых волновых функций отдельных частиц учитываются волновые функции системы частиц.

Известно, что в ряде физических процессов большую роль играют корреляции нескольких частиц. Действительно, в явлении сверхпроводимости существенную роль играют взаимодействия пар электронов с равными и противоположно направленными импульсами вблизи энергии поверхности Ферми. В атомном ядре важную роль играют парные корреляции нуклонов, находящихся на внешней оболочке, а в  $\alpha$ -частичной модели ядра рассматриваются корреляции четырех частиц: двух протонов и двух нейтронов и т. д. В связи с этим представляет интерес получить уравнения, которые учитывали бы не только корреляции двух частиц, но также корреляции любого числа частиц. Метод, разработанный Н. Н. Боголюбовым <sup>(6)</sup>, дает возможность подойти к учету корреляций  $N$  частиц в задаче, где полное число частиц  $N' \gg N$ , т. е., по существу, к учету корреляций  $N$  частиц в пределе. В настоящей работе воспользуемся этим методом для нахождения уравнения для волновой функции системы  $N$  частиц в задаче многих тел, имея в виду применение его к тем процессам, в которых важную роль играют корреляции многих частиц.

Рассмотрим систему взаимодействующих ферми-частиц с гамильтонианом

$$H = \sum_{f, f'} T(f', f) a_f^\dagger a_{f'} + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} K(f'_2, f'_1; f_1, f_2) a_{f'_1}^\dagger a_{f'_2}^\dagger a_{f_2} a_{f_1}, \quad (1)$$

$T(f', f) = E(f', f) - \lambda \delta(f - f')$ , остальные обозначения даны те же, что в <sup>(5)</sup>.

В <sup>(5)</sup>, пользуясь новым вариационным принципом, получены уравнения

$$\mathfrak{A}(f, f' | F, \phi) = 0, \quad \mathfrak{B}(f, f' | F, \phi) = 0 \quad (2)$$

нахождения

$$F(f, f') = \langle a_f^\dagger a_{f'} \rangle, \quad \phi(f, f') = \langle a_f a_{f'} \rangle, \quad (3)$$

$\langle A \rangle = \frac{\text{Sp} \{AD\}}{\text{Sp} D}$ , т. е.  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по некоторому статистическому оператору  $D$ .



В случае нестационарных процессов амплитуды  $a_f$  следует рассматривать в представлении Гейзенберга, и тогда

$$i \frac{\partial F(f_1, f_2)}{\partial t} = \langle [a_{f_1}^\dagger a_{f_2}, H] \rangle, \quad i \frac{\partial \psi(f_1, f_2)}{\partial t} = \langle [a_{f_1} a_{f_2}, H] \rangle \quad (1)$$

или, на основании (6):

$$i \frac{\partial F(f_1, f_2)}{\partial t} = \mathfrak{B}(f_1, f_2 | F, \psi) \quad i \frac{\partial \psi(f_1, f_2)}{\partial t} = \mathfrak{A}(f_1, f_2 | F, \psi).$$

Рассмотрим корреляционную функцию  $\langle a_{v_1} \dots a_{v_N} a_{v_N}^\dagger \dots a_{v_1}^\dagger \rangle$  в  $x$ -представлении в случае, когда число частиц  $n$  является хорошим квантовым числом, поэтому выбросим из (1) химический потенциал  $\lambda$ . Пусть эта корреляционную функцию можно представить в виде

$$\langle a_{v_1} \dots a_{v_N} a_{v_N}^\dagger \dots a_{v_1}^\dagger \rangle = \phi(v_1, \dots, v_N) \phi^*(v'_1, \dots, v'_N) + s, \quad (2)$$

где  $s$  достаточно быстро стремится к нулю, когда расстояние между системами  $(v_1, \dots, v_N)$  и  $(v'_1, \dots, v'_N)$  стремится к бесконечности, а интегралы вида  $\int |\phi(v_1, \dots, v_N)|^2 dv_i$  при  $1 \leq i \leq N$  являются сходящимися. В этом случае  $\phi(v_1, \dots, v_N)$  можно интерпретировать как волновую функцию системы  $N$  частиц.

Чтобы вывести уравнение, определяющее  $\phi(v_1, \dots, v_N)$ , рассмотрим двухвременную корреляционную функцию  $\langle a_{v_1}(t) \dots a_{v_N}(t) a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle$ ; продифференцировав ее по времени  $t$ , получим

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle a_{v_1}(t) \dots a_{v_N}(t) a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle = \langle [a_{v_1}(t) \dots a_{v_N}(t), H] a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle.$$

В это уравнение входят корреляционные функции, содержащие  $2N + 2$  операторов. Перейдем к приближенному уравнению, выразив корреляционную функцию, содержащую  $2N + 2$  операторов, приближенно через корреляционные функции двух и  $2N$  операторов, следующим образом

$$\begin{aligned} & \langle a_{f_1}^\dagger(t) a_{v_1}(t) \dots a_{v_{i-1}}(t) a_{v_{i+1}}(t) \dots a_{v_N}(t) a_{f_2}(t) a_{f_1}(t) a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle = \\ &= \sum_{j=1, j \neq i}^N (-1)^N \langle a_{f_1}^\dagger(t) a_{v_j}(t) \rangle \langle a_{v_1}(t) \dots a_{v_{j-1}}(t) a_{f_2}(t) a_{v_{j+1}}(t) \dots \\ & \dots a_{v_{i-1}}(t) a_{v_{i+1}}(t) \dots a_{v_N}(t) a_{f_1}(t) a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle + \\ &+ (-1)^{N+1} \langle a_{f_1}^\dagger(t) a_{f_2}(t) \rangle \langle a_{v_1}(t) \dots a_{v_{i-1}}(t) a_{v_{i+1}}(t) \dots \\ & \dots a_{v_N}(t) a_{f_1}(t) a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle + (-1)^N \langle a_{f_1}^\dagger(t) a_{f_1}(t) \rangle \langle a_{v_1}(t) \dots \\ & \dots a_{v_{i-1}}(t) a_{v_{i+1}}(t) \dots a_{v_N}(t) a_{f_2}(t) a_{v_N}^\dagger(\tau) \dots a_{v_1}^\dagger(\tau) \rangle + \tilde{s}, \end{aligned}$$

где  $\tilde{s}$  содержит такие члены, которые стремятся к нулю при удалении совокупности  $(v'_1, \dots, v'_N)$  в бесконечность. Заметим, что при расщеплении (8) число частиц  $n$  сохраняется.

Ввиду того, что в стационарном состоянии волновая функция  $\phi_t$  должна быть пропорциональна  $e^{-iN\lambda t}$ , в общем неравновесном случае выделим этот множитель, а именно:

$$\phi_t(v_1, \dots, v_N) = e^{-iN\lambda t} \phi(v_1, \dots, v_N).$$

Подставим (8) в (7) и удалим совокупность  $(v_1', \dots, v_N')$  в бесконечность; тогда, пользуясь (6), получим следующее уравнение для волновой функции системы  $N$  частиц:

$$\begin{aligned}
 & i \frac{\partial}{\partial t} \phi(v_1, \dots, v_N) + N \lambda \phi(v_1, \dots, v_N) = \\
 & = \sum_{i=1}^N \sum_f E(v_i, f) \phi(v_1, \dots, v_{i-1}, f, v_{i+1}, \dots, v_N) + \\
 & + \sum_{i>j=1}^N \sum_{f_1', f_2'}^N K(f_2', f_1'; v_i, v_j) \phi(v_1, \dots, v_{j-1}, f_2', v_{j+1}, \dots, v_{i-1}, f_1', v_{i+1}, \dots, v_N) + \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{f, f_1', f_2'}^N \{K(f_2', f_1'; v_i, f) F(f, f_2') \phi(v_1, \dots, v_{i-1}, f_1', v_{i+1}, \dots, v_N) + \\
 & + K(f_2', f_1'; f, v_i) F(f, f_1') \phi(v_1, \dots, v_{i-1}, f_2', v_{i+1}, \dots, v_N)\} - \\
 & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{f, f_1', f_2'}^N K(f_2', f_1'; v_i, f) F(f, v_j) \phi(v_1, \dots, v_{j-1}, f_2', v_{j+1}, \dots, \\
 & \dots, v_{i-1}, f_1', v_{i+1}, \dots, v_N). \quad (10)
 \end{aligned}$$

Рассмотрим уравнение для волновой функции системы  $N$  частиц в задаче многих тел в двух частных случаях.

Первый случай:

$$f = (r, \sigma), \quad E(f, f') = E(r) \delta(f - f'), \quad (11)$$

$$V(f_2', f_1'; f_1, f_2) = \frac{1}{2} V(f_1, f_2) \{ \delta(f_1 - f_1') \delta(f_2 - f_2') - \delta(f_1 - f_2') \delta(f_2 - f_1') \},$$

причем  $V(f_1, f_2) = V(|r_1 - r_2|, \sigma_1, \sigma_2)$ .

В этом случае уравнение (10) примет вид

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} \phi(v_1, \dots, v_N) & = \sum_{i=1}^N \{ [E(v_i) - \lambda] + \sum_f V(v_i, f) F(f, f) \} \phi(v_1, \dots, v_N) - \\
 & - \sum_{i=1}^N \sum_f V(v_i, f) F(f, v_i) \phi(v_1, \dots, v_{i-1}, f, v_{i+1}, \dots, v_N) + \\
 & + \sum_{i>j=1}^N V(v_i, v_j) \phi(v_1, \dots, v_N) - \\
 & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_f V(v_i, f) F(f, v_j) \phi(v_1, \dots, v_{j-1}, f, v_{j+1}, \dots, v_N), \quad (12)
 \end{aligned}$$

уравнение для  $F(f, f')$  запишем так:

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} F(f, f') & = \{ E(f') - E(f) \} F(f, f') + \\
 & + \sum_{f''} \{ V(f', f'') - V(f, f'') \} \{ F(f, f') F(f'', f'') - F(f, f'') F(f'', f') + \\
 & + \phi^*(f, f'') \phi(f', f'') \}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

причем  $F(f, f')$  и  $\phi(f, f')$  связаны между собой соотношениями

$$\begin{aligned}
 F(f, f') & = \sum_{f''} \{ \phi^*(f'', f) \phi(f'', f') + F(f, f'') F(f'', f') \} \\
 \sum_{f''} \{ \phi(f, f'') F(f'', f') + \phi(f', f'') F(f'', f) \} & = 0. \quad (14)
 \end{aligned}$$

В стационарном случае

$$\frac{\partial F(f, f')}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \phi(v_1, \dots, v_N) = 0, \quad (1)$$

и когда  $N = 2$ , то (12) совпадает с (21) работы <sup>(5)</sup>, а в случае  $N =$  получаем уравнение метода Фока с тем отличием, что в уравнении  $F(f, f')$  учитываются корреляции пар частиц.

В качестве второго примера рассмотрим стационарный случай:

$$\begin{aligned} f &= (p, \sigma), \quad E(f, f') = E(p) \delta(f - f'), \\ K(f'_2, f'_1; f_1, f_2) &= V(p'_2, p'_1; p_1, p_2) \delta(f_1 + f_2 - f'_1 - f'_2) \end{aligned} \quad (1)$$

в представлении, где  $F(f, f')$  диагональна, т. е.

$$F(f, f') = F(p) \delta(f - f'); \quad (1')$$

из (14) следует, что

$$\phi(f, f') = \phi(f) \delta(f + f'), \quad \phi(p, +) = -\phi(p), \quad \phi(p, -) = \phi(p). \quad (1'')$$

Уравнение для  $\phi(v_1, \dots, v_N)$  получим в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \{ [E(p_i) - \lambda] + 2 \sum_{q'} V(q', p_i; p_i, q') F(q') \} \phi(v_1, \dots, v_N) + \sum_{i>j=1}^N \sum_{f=(q, \sigma)} \{ V(p_i - q, q; p_i, p_j) [1 - F(p_j) - F(p_i)] \phi(v_1, \dots, v_{j-1}, v_i + v_j - f, v_{j+1}, \dots, v_{i-1}, f, v_{i+1}, \dots, v_N) \} = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

причем

$$F(p) = F(p)^2 + \phi(p)^2.$$

В этом случае роль среды сводится к появлению множителя  $(1 - F(p_j) - F(p_i))$  в члене взаимодействия.

Таким образом, новый вариационный принцип и математический метод <sup>(6)</sup>, разработанные Н. Н. Боголюбовым, позволяют учитывать не только парные корреляции, но также и корреляции  $N$  частиц в задаче многих тел. Заметим, что число частиц строго сохраняется в пространственно-однородных задачах и не сохраняется в случае пространственно-неоднородных задач.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за постоянный интерес к работе и ценные замечания.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
14 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, ДАН, 119, 244 (1958). <sup>2</sup> В. А. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930). <sup>3</sup> С. В. Тябликов, ДАН, 121, 250 (1958). <sup>4</sup> С. В. Тябликов, Научн. докл. высш. школы, 1, № 3 (1958). <sup>5</sup> Н. Н. Боголюбов, В. Г. Соловьев, ДАН, 124, № 5 (1959). <sup>6</sup> Н. Н. Боголюбов, Усп. физ. наук, 67, № 4 (1959).



Член-корреспондент АН СССР Ю. В. РИЗНИЧЕНКО

## О РАССЕЯННЫХ ОТРАЖЕННО-ПРЕЛОМЛЕННЫХ СЕЙСМИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

Для оценки максимальной возможной глубины разведки по сейсмическому методу отраженных волн в том случае, когда среда, покрывающая исследуемую границу, сама содержит множество отражающе-преломляющих границ и потому не вполне «прозрачна», следует оценить энергию рассеянных отраженно-преломленных волн-помех, образующихся в этой среде. Задача эта в принципе близка к задачам о рассеянии света в мутной среде, например об оценке степени прозрачности воды посредством диска Секки. Однако, вследствие импульсного характера сейсмических волн и некоторых других причин, известные методы решения оптических и близких к ним ультразвуковых задач непосредственно к сейсмике неприменимы. В Институте физики Земли АН СССР А. М. Епинатьевой<sup>(1)</sup> недавно были рассмотрены теоретически некоторые варианты сейсмической задачи. В настоящем сообщении решается вариант, отличающийся тем, что в нем: учитывается действие свободной поверхности Земли; решение дается для точки наблюдения или возбуждения колебаний, находящейся в любой точке рассеивающей среды, или, точнее, на любой из множеств рассеивающих границ, не обязательно на поверхности рассеивающей среды; формулы для сумм рядов, которыми определяются числа волн различной кратности отражений и преломлений, даются в конечном виде.

Пусть покрывающаяся среда плоскопараллельно-слоиста и состоит из однородного материала, в который включены одинаковые тонкие отражающе-преломляющие слои или «границы», находящиеся на равных расстояниях друг от друга. Возбуждение колебаний происходит, скажем, у свободной поверхности, а прием — на той же поверхности или на любой границе; точки возбуждения и приема можно поменять местами. Сущность задачи иллюстрируется рис. 1, где схематически показан ход лучей рассеянных волн в случае трех границ 1, 2, 3;  $O$  — свободная поверхность;  $S$  — источник типа кратковременного импульса;  $A$  — точка приема. При падении волны на каждую границу сверху или снизу на ней образуются две волны: отраженная с энергетическим коэффициентом отражения  $r$  и преломленная с коэффициентом  $p$ . У поверхности почвы происходит полное внутреннее отражение сигнала книзу. В точку  $A$  одновременно приходит несколько волн с различным числом отражений и преломлений.

Если расстояния между границами не совсем одинаковы, то интерференция волн может происходить не только в фазе или противофазе, и тогда учет знака смещений не имеет смысла. Это и оправдывает принятый здесь энергетический подход: данное рассмотрение ближе соответствует геофизической действительности.

Расчет количества волн, приходящих в точку приема с определенным, различным для разных волн, числом отражений ( $r$ ) и преломлений ( $p$ ) проведем по следующей схеме (см. рис. 2). Кроме нижней полуплоскости, расположенной под поверхностью земли  $OO'$ , введем в рассмотрение верхнюю «зеркальную» полуплоскость. Допустим, что из источника  $O$  поступают

одновременно две одинаковые волны: в нижнюю и в верхнюю полуплоскости; это приведет лишь к удвоению числа всех волн. Положим, наконец, что  $OO'$  является такой же отражающе-преломляющей границей, как и все остальные. Задача о полупространстве приводится теперь к задаче о полном пространстве, причем полное внутреннее отражение учитывается автоматически. При этом, если  $p + r = 1$ , то полное внутреннее отражение происходит без потери энергии, если же  $p + r < 1$ , то с потерей, что также вполне допустимо с геофизической точки зрения.

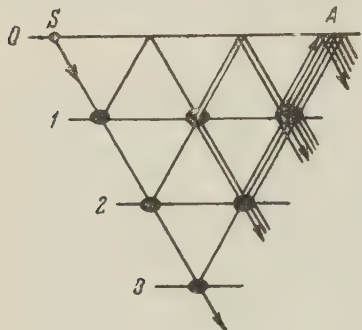


Рис. 1

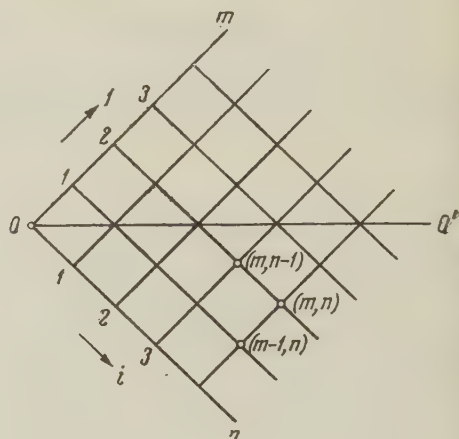


Рис. 2

Переходим собственно к расчету. В каждый узел сетки рис. 2 приходят волны по двум направлениям: снизу (обозначим это направление действительной единицей) и сверху (обозначим его мнимой единицей  $i$ ). Тогда сигнал, приходящий в точку  $(m, n)$ , можно записать в виде комплексной величины  $(m, n) = A + iB$ , где  $A = \text{Re}(m, n)$ ;  $B = \text{Im}(m, n)$ . Сигнал, приходящий к поверхности почвы, представится выражением  $(m, n) |_{m=n}$ , в котором  $A = B$ . Для внутренней точки  $(m, n)$ , где  $m \neq n$ , решение представится выражением  $\frac{1}{2} [(m, n) + (n, m)]$ .

В соответствии со схемой рис. 2 можно записать основную рекуррентную формулу для сигнала, приходящего в любую точку после отражения и преломления в предыдущих точках:

$$(m, n) = p \text{Re}(m-1, n) + r \text{Im}(m-1, n) + i \{r \text{Re}(m, n-1) + p \text{Im}(m, n-1)\}. \quad (1)$$

Благодаря симметрии имеем

$$\text{Im}(m, n) = \text{Re}(n, m); \quad \text{Re}(m, n) = \text{Im}(n, m). \quad (2)$$

Для точек на краевых линиях сетки рис. 2, т. е. для прямых волн, находим

$$(m, 0) = p^{m-1}, \quad (0, n) = ip^{n-1}. \quad (3)$$

Теперь, пользуясь рекуррентной формулой (1), последовательно определяем значение сигнала в точках линий  $(0, 1)$ ,  $(1, 1)$ ,  $\dots$ ,  $(m, 1)$ ;  $(0, 2)$ ,  $(1, 2)$ ,  $(2, 2)$ ,  $\dots$ ,  $(m, 2)$  и т. д. Наконец, сопоставляя выражения

$$\begin{aligned}
 (m, n) &= \operatorname{Re}(m, n) + i \operatorname{Im}(m, n); \\
 \operatorname{Re}(m, n) &= \frac{(m-n)(m-n+1)\dots(m-2)(m-1)}{n!} p^{m-n-1} r^{2n} + \\
 &+ \frac{(m-n+1)(m-n+2)\dots(m-2)(m-1)}{(n-1)!} p^{m-n} r^{2n-1} + \\
 &+ \frac{(n-1)(m-n+1)(m-n+2)\dots(m-2)(m-1)}{1! (n-1)!} p^{m-n+1} r^{2n-2} + \\
 &+ \frac{(n-1)(m-n+2)(m-n+3)\dots(m-2)(m-1)}{1! (n-2)!} p^{m-n+2} r^{2n-3} + \\
 &+ \frac{(n-2)(n-1)(m-n+2)(m-n+3)\dots(m-2)(m-1)}{2! (n-2)!} p^{m-n+3} r^{2n-4} + \dots \\
 &\dots + \frac{(n-k+1)(n-k+2)\dots(n-2)(n-1)}{(k-1)!} \times \\
 &\times \frac{(m-n+k)(m-n+k+1)\dots(m-2)(m-1)}{(n-k)!} p^{m-n+2k-2} r^{2n-2k+1} + \\
 &+ \frac{(n-k)(n-k+1)\dots(n-2)(n-1)}{k!} \times \\
 &\times \frac{(m-n+k)(m-n+k+1)\dots(m-2)(m-1)}{(n-k)!} p^{m-n+2k-1} r^{2n-2k} + \dots \\
 &\dots + \frac{3 \cdot 4 \dots (n-2)(n-1)(m-2)(m-1)}{(n-3)! 2!} p^{m+n-6} r^5 + \\
 &+ \frac{2 \cdot 3 \dots (n-2)(n-1)(m-2)(m-1)}{(n-2)! 2!} p^{m+n-5} r^4 + \\
 &+ \frac{2 \cdot 3 \dots (n-2)(n-1)(m-1)}{(n-2)! 1!} p^{m+n-4} r^3 + \\
 &+ \frac{1 \cdot 2 \dots (n-2)(n-1)(m-1)}{(n-1)! 1!} p^{m+n-3} r^2 + \\
 &+ p^{m+n-2} r;
 \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Im}(m, n) &= \frac{(m-n+1)(m-n+2)\dots(m-2)(m-1)}{(n-1)!} p^{m-n} r^{2n-1} + \\
 &+ \frac{(m-n+2)(m-n+3)\dots(m-2)(m-1)}{(n-2)!} p^{m-n+1} r^{2n-2} + \\
 &+ \frac{(n-1)(m-n+2)(m-n+3)\dots(m-2)(m-1)}{1! (n-2)!} p^{m-n+2} r^{2n-3} + \\
 &+ \frac{(n-1)(m-n+3)(m-n+4)\dots(m-2)(m-1)}{1! (n-3)!} p^{m-n+3} r^{2n-4} + \dots \\
 &\dots + \frac{(n-k+1)(n-k+2)\dots(n-2)(n-1)}{(k-1)!} \times \\
 &\times \frac{(m-n+k)(m-n+k+1)\dots(m-2)(m-1)}{(n-k)!} p^{m-n+2k-2} r^{2n-2k+1} + \\
 &+ \frac{(n-k+1)(n-k+2)\dots(n-2)(n-1)}{(k-1)!} \times \\
 &\times \frac{(m-n+k+1)(m-n+k+2)\dots(m-2)(m-1)}{(n-k-1)!} p^{m-n+2k-1} r^{2n-2k} + \dots \\
 &\dots + \frac{3 \cdot 4 \dots (n-2)(n-1)(m-2)(m-1)}{(n-3)! 2!} p^{m+n-6} r^5 + \\
 &+ \frac{3 \cdot 4 \dots (n-2)(n-1)(m-1)}{(n-3)! 1!} p^{m+n-5} r^4 + \\
 &+ \frac{2 \cdot 3 \dots (n-2)(n-1)(m-1)}{(n-2)! 1!} p^{m+n-4} r^3 + \frac{2 \cdot 3 \dots (n-2)(n-1)}{(n-2)!} p^{m+n-3} r^2 + \\
 &+ p^{m+n-2} r.
 \end{aligned} \tag{6}$$



$m, 1), (m, 2), \dots$ , находим общее решение  $(m, n)$  для произвольной точки сетки рис. 2. Приводим окончательные формулы:

В формулах (5) — (6) коэффициенты при  $p^\alpha r^\beta$ ,  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots$ , содержат суммы членов численных рядов вида

$$\sum_{\nu=1}^N \nu(\nu+1)(\nu+2)\dots(\nu+\mu) = \frac{1}{(\mu+2)} N(N+1)(N+2)\dots(N+\mu+1) \quad (7)$$

и выражают число волн, претерпевших  $\alpha$  преломлений и  $\beta$  отражений ( $\nu = 1, 2, \dots, N$ ). Рассмотрение структуры этих коэффициентов приводит к выводу, что при любых фиксированных значениях  $p$  и  $r$  существуют такие достаточно большие значения  $m$  и  $n$ , при которых суммарные многократные волны становятся интенсивнее волн, однократно отраженных от любой нижней границы рассеивающей среды. Иными словами, при достаточной толщине и сложности строения покрывающей среды указанного типа она становится «непрозрачной» для глубинных отраженных волн.

Относительно прозрачности или непрозрачности покрывающей среды данного типа в конкретных условиях можно судить на основании численных расчетов по формулам (4) — (6), которые дают значение рассеянной радиации. Расчет однократных волн, отраженных от нижней границы рассеивающей среды, вполне элементарен. Расстояния  $R$  и время  $t$  вводятся в расчеты путем фиксирования расстояния  $h$  между тонкими слоями в рассеивающей среде, угла падения  $\varphi$ , а также скорости распространения волн  $V$ . Затухание энергии с расстоянием и во времени определяется с учетом сферического расхождения энергии пропорционально  $1/R^2$ , где  $R = Vt = (\alpha + \beta + 1)h / \cos \varphi$  — длина пути всех волн, приходящих в точку наблюдений в одно и то же время. Поглощение может быть введено членом вида  $e^{-\kappa R}$  или же соответствующим выбором значений  $p$  и  $r$  при  $p + r < 1$ .

Степень прозрачности покрывающей среды можно характеризовать отношением интенсивности полезной однократной отраженной волны к суммарной интенсивности рассеянной радиации многократных отражено-преломленных волн-помех. Она определяется не только параметрами самой среды, но также углом падения  $\varphi$  и частотой  $\omega$  колебаний в сейсмических импульсах, так как  $p = p(\varphi, \omega)$  и  $r = r(\varphi, \omega)$  (полагаем, что  $V$  не зависит от  $\omega$ ). Влияние этих факторов на многократные отражения и преломления изучалось в Институте физики Земли АН СССР посредством моделирования на ультразвуке, что заслуживает специального обсуждения.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта  
Академии наук СССР

Поступило  
31. III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Епинатьева, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 7 (1959).

А. С. СТАВРОВСКИЙ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛН НА ГРАНИЦЕ УПРУГОГО  
ПОЛУПРОСТРАНСТВА, ВЫЗЫВАЕМЫХ ВОЛНАМИ ЖИДКОСТИ  
В БАССЕЙНЕ СО СКАЧКООБРАЗНО МЕНЯЮЩЕЙСЯ ГЛУБИНОЙ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 14 II 1959)

На поверхности жидкости, заполняющей полубесконечный бассейн с прямолинейной береговой чертой, профиль которого представлен на рис. 1, в момент времени  $t = 0$  возникает прямоугольное поднятие жидкости. Поднятие делится на два, бегущие в противоположные стороны. Каждое из них имеет половинную высоту. Деформация поднятий в месте перехода из глубоководной части бассейна в мелководную и на береговой

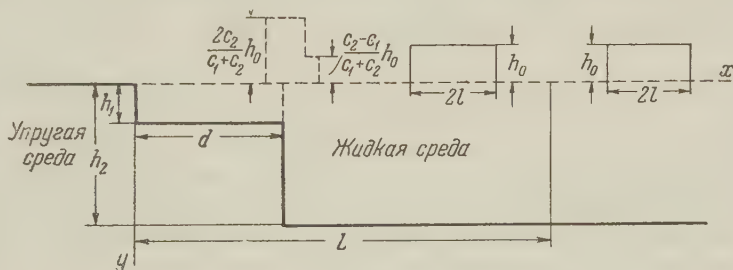


Рис. 1. Вертикальный разрез бассейна

черте определяется законами теории длинных волн <sup>(1)</sup>. Под поднятиями образуются перегрузки давлений на дно бассейна, пропорциональные высоте поднятий. Пренебрегая величинами  $h_1$  и  $h_2$  по сравнению с бесконечной протяженностью упругой среды вниз и перегрузками давлений на боковые части границы жидкой и упругой сред, получаем следующую задачу динамической теории упругости для полупространства:

До момента времени  $t = 0$  свободное от напряжений на границе полупространство  $y > 0$  покоится; с момента  $t = 0$  к части границы  $y = 0$ ,  $x > 0$  прикладывается комплекс нагрузок давлений  $p(x, t)$ , величина и скорость движения которых получаются на основе законов теории длинных волн. Найти горизонтальные смещения  $u$  и вертикальные смещения  $v$  в полупространстве для  $t > 0$ .

Выражая смещения через скалярный и векторный потенциалы  $\varphi$  и  $\vec{\psi}$  по формулам

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (1)$$

где  $\phi$  — составляющая  $\vec{\phi}$  вдоль оси, перпендикулярной плоскости  $xOy$ ,  
получаем уравнения движения среды в виде

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{b^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \quad (2)$$

где  $a = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$  — скорость продольной волны;  $b = \sqrt{\mu/\rho}$  — скорость поперечной волны;  $\lambda$  и  $\mu$  — постоянные Ляме. Начальные условия

$$\varphi|_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t}|_{t=0} = 0, \quad \psi|_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial t}|_{t=0} = 0 \quad (3)$$

и граничные условия

$$\begin{aligned} & \left[ 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right]_{y=0} = 0, \\ & \left[ a^2 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) - 2b^2 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right) \right]_{y=0} = \frac{p(x, t)}{\rho}. \end{aligned} \quad (4)$$

$p(x, t)$  состоит из ряда перемещающихся с постоянной скоростью постоянных давлений соответственно гидродинамическим условиям на поверхности жидкости. Учитываются лишь давления, существующие до момента второго подхода поднятия жидкости к береговой черте, как вызывающие главную часть интересующих нас в дальнейшем смещений суши.

Нагрузка постоянной величины  $P$ , простирающаяся от  $x_1 = F_1(t)$  до  $x_2 = F_2(t)$ ,  $x_1 < x_2$ , может быть изображена интегралом

$$p(x, t) = \frac{P}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \{ \exp[ik(x - x_1)] - \exp[ik(x - x_2)] \} \frac{dk}{k}.$$

Соответственно этому решение ищется в виде

$$\varphi = \frac{P}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(y, k, t) \exp(ikx) \frac{dk}{k}, \quad \psi = \frac{P}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1(y, k, t) \exp(ikx) \frac{dk}{k}. \quad (5)$$

К уравнениям и граничным условиям, получающимся для  $\Phi_1$  и  $\Psi_1$ , применяется преобразование Лапласа с учетом начальных условий. Найденное убывающее при  $y \rightarrow \infty$  решение в классе изображений обращается затем известным интегралом теории операционного исчисления, вследствие чего решение задачи получается в виде

$$\begin{aligned} u(x, y, t) &= -\frac{Pi}{4\pi^2\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) dk \int_{\vartheta-i\infty}^{\vartheta+i\infty} \frac{Q_1}{R(k, s)} B(k, s) \exp(st) ds, \\ v(x, y, t) &= \frac{P}{4\pi^2\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) \frac{dk}{k} \int_{\vartheta-i\infty}^{\vartheta+i\infty} \frac{Q_2}{R(k, s)} \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{a^2}} B(k, s) \exp(st) ds, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} Q_1 &= \left( 2k^2 + \frac{s^2}{b^2} \right) \exp \left( -y \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{a^2}} \right) - \\ &- 2 \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{a^2}} \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{b^2}} \exp \left( -y \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{b^2}} \right); \\ Q_2 &= \left( 2k^2 + \frac{s^2}{b^2} \right) \exp \left( -y \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{a^2}} \right) - 2k^2 \exp \left( -y \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{b^2}} \right); \end{aligned}$$

$\vartheta$  — такое положительное число, что все особые точки подынтегральных функций остаются левее прямой  $\text{Re } s = \vartheta$ ;  $R(k, s) = \left( 2k^2 + \frac{s^2}{b^2} \right)^2 -$

$-4k^2 \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{a^2}} \sqrt{k^2 + \frac{s^2}{b^2}} = 0$  дает уравнение [Рэлея;  $B(k, s) = \sum_{p=1}^8 \sum_{q=1}^8 a_{pq} \frac{\exp(-st_p - ikl_{pq})}{s - ikc_{pq}}$ ], где  $c_{pq}$  — скорости движения поднятий жид-



ности на глубокой воде  $c_2 = \sqrt{gh_2}$  и на мелководье  $c_1 = \sqrt{gh_1}$  с их знаками (положительные при движении к берегу) или нули;  $l_{pq}$  — величины, состоящие из слагаемых, пропорциональных расстоянию первоначального поднятия от берега  $L$ , длине поднятия  $2l$  или ширине отмели  $d$ ;  $t_p$  соответствуют моментам образования или уничтожения отдельных поднятий жидкости и выражаются через  $L$ ,  $d$ ,  $l$ ,  $c_2$  и  $c_1$ ;  $a_{pq}$  пропорциональны высотам поднятий.

Исследованы смещения на границе. На плоскости комплексного переменного  $z$  разрезы радикалов  $\sqrt{k^2 + s^2/a^2}$  и  $\sqrt{k^2 + s^2/b^2}$  направлены от точек ветвления  $s = \pm ika$  и  $s = \pm ikb$  вдоль мнимой оси в бесконечность, что после замены переменной вдоль этой оси  $s = ik\xi$ ,  $ds = ikd\xi$  позволяет полностью найти выражения для  $u(x, 0, t) = U$  и  $v(x, 0, t) = \mathcal{V}$ , не прибегая к асимптотическим оценкам. Показано, что  $\mathcal{V} \equiv 0$ . Для  $U$  найдены волны Рэлея, получающиеся от вычетов подынтегральных функций в точках  $s = \pm ikV$ , где  $V$  — скорость волны Рэлея, и объемные (продольно-поперечные) волны, математическими выражениями которых служат интегралы вдоль разрезов функции  $\sqrt{k^2 + s^2/a^2} \sqrt{k^2 + s^2/b^2}$  на плоскости  $s$  между  $s = ika$  и  $s = ikb$ , а также  $s = -ika$  и  $s = -ikb$ .

Рассуждения проводились для части границы полупространства  $y = 0$ ,  $x < 0$ . Указаны моменты вступления и прохождения объемных волн и волн Рэлея для фиксированного места установившегося сейсмографа  $x < 0$ . В вычислениях принята гипотеза Пуассона  $\lambda = \mu$ .

Для отдельного слагаемого горизонтального смещения от прохождения объемной волны имеем

$$U_{pq}^{ab} = -\frac{2P}{\pi\mu} a_{pq} [(x - l_{pq}) \Gamma_{1pq} + b(t - t_p) \Gamma_{2pq}], \quad (7)$$

где  $P$  — давление половины первоначального поднятия.

$$\Gamma_{1pq} = \int_{\eta_0}^{\sqrt{3}} \frac{S(\eta^2)}{\eta - c_{pq}/b} d\eta; \quad \Gamma_{2pq} = \int_{\eta_0}^{\sqrt{3}} \frac{S(\eta^2)}{\eta - c_{pq}/b} \eta d\eta,$$

где

$$\eta_0 = \frac{l_{pq} - x}{t - t_p} \frac{1}{b}, \quad S(\eta^2) = \frac{(2 - \eta^2) \eta^2 \sqrt{(1 - \eta^2/3)(\eta^2 - 1)}}{(2 - \eta^2)^4 + 16(1 - \eta^2/3)(\eta^2 - 1)},$$

можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Gamma_{1pq} = & \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{i=1}^4 A_i \left\{ \frac{\arctg \left( \operatorname{tg} \left| \sqrt{\frac{1-x_i}{3-x_i}} \right| \varphi_{pq} \right)}{(1-x_i) \left| \sqrt{\frac{3-x_i}{1-x_i}} \right|} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{c_{pq}}{b} \frac{1}{3-x_i} \Pi \left( -\frac{2}{3-x_i}, \frac{2}{3}, \varphi_{pq} \right) \right\}, \\ \Gamma_{2pq} = & \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 A_i \left\{ \sqrt{3} \frac{c_{pq}}{b} \frac{\arctg \left( \operatorname{tg} \left| \sqrt{\frac{1-x_i}{3-x_i}} \right| \varphi_{pq} \right)}{(1-x_i) \left| \sqrt{\frac{3-x_i}{1-x_i}} \right|} + \right. \\ & \left. + F \left( \frac{2}{3}, \varphi_{pq} \right) + \frac{x_i}{3-x_i} \Pi \left( -\frac{2}{3-x_i}, \frac{2}{3}, \varphi_{pq} \right) \right\}; \end{aligned} \quad (8)$$

$F(k^2, \varphi)$  и  $\Pi(h, k^2, \varphi)$  — эллиптические интегралы 1-го и 3-го родов,  $x_{1,2,3}$  — ненулевые корни уравнения  $(2-x)^4 + 16(1-x/3)(x-1) = 0$ ,

причем  $\kappa_1 = V^2/b^2$ , где  $V$  — скорость волны Рэлея;  $\kappa_4 = c_{pq}^2/b^2$ ,  $\varphi_{pq} = \arcsin\left(\frac{1}{V^2} \sqrt{3 - \eta_0^2}\right)$ ;  $\varphi_{pq} = 0$  при  $\eta_0 = a/b = \sqrt{3}$ , т. е. в момент вступления;  $\varphi_{pq} = \pi/2$  при  $\eta_0 = 1$ , т. е. в момент конца прохождения объемной волны через место наблюдения;  $A_1 = -\frac{\kappa_1^3 - 6\kappa_1^2 + 16\kappa_1 - 6}{(\kappa_2 - \kappa_1)(\kappa_3 - \kappa_1)(\kappa_4 - \kappa_1)}$ , а  $A_2, A_3, A_4$  получаются круговой перестановкой индексов.

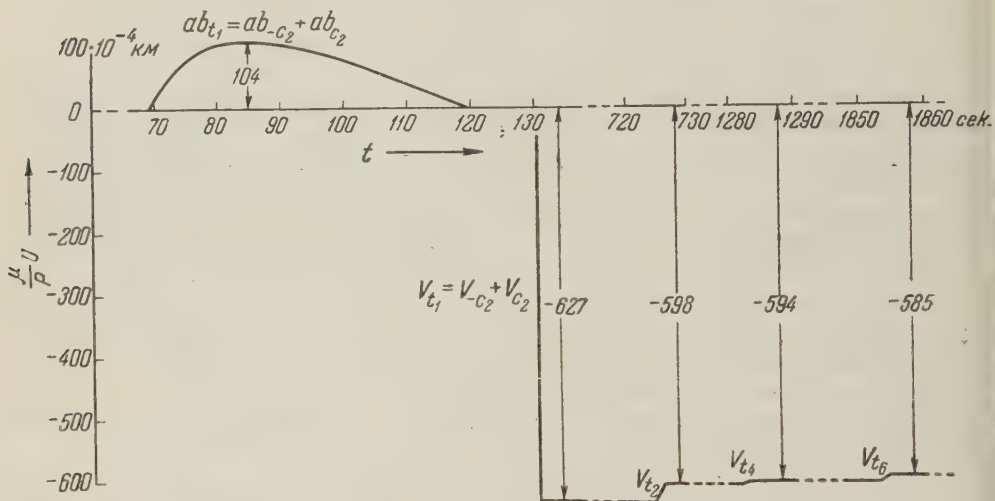


Рис. 2. Общая сейсмограмма горизонтального смещения суши на заданном расстоянии от берега

Соответствующее смещение от волны Рэлея

$$U_{pq}^V = \frac{P}{\mu} \mathcal{L} \frac{a_{pq}}{V - c_{pq}} [x - l_{pq} + V(t - t_p)], \quad (9)$$

где

$$\mathcal{L} = \frac{(2 - V^2/b^2)^2 [2 - V^2/b^2 - 2\sqrt{1 - V^2/a^2} \sqrt{1 - V^2/b^2}]}{4(V/a^2)[(a^2/b^2)(2 - V^2/b^2)^3 - 4(1 + a^2/b^2 - 2V^2/b^2)]}.$$

Величина смещения от прохождения объемных волн зависит от величины и знака  $c_{pq}$  и пропорциональна  $a_{pq}$ . Смещение возникает при изменении высоты поднятия жидкости, но не изменяется от движения поднятия постоянной высоты с постоянной скоростью. После прохождения всех волн в месте наблюдения остается постоянное смещение, пропорциональное длине первоначального поднятия жидкости. Максимум амплитуды горизонтального смещения при удалении от берега остается почти неизменным. Его предельное значение пропорционально длине первоначального поднятия.

На рис. 2 приведена сейсмограмма горизонтального смещения (объемные волны  $ab_{t_i}$  и волны Рэлея  $V_{t_i}$ ,  $ab_{t_{2,4,6}}$  ничтожны), построенная для расстояния от берега  $(-x) = 300$  км,  $L = 150$  км,  $d = 25$  км,  $2l = 250$  м,  $h_1 = 200$  м,  $h_2 = 4000$  м,  $V = 3,45$  км/сек;  $t_1 = 0$  — момент возникновения двух поднятий, бегущих в разные стороны со скоростью  $c_2$ .

Морской гидрофизический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
11 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Ламб, Гидродинамика, М., 1947.

П. А. ШУМСКИЙ

# ПЛОТНОСТЬ ЛЕДНИКОВОГО ЛЬДА

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 19 I 1959)

Ледники представляют собой движущиеся скопления льда атмосферного происхождения, содержащего значительное количество включений воздуха. По мере накопления сверху новых слоев в области питания ледника лед с поверхности погружается на все большую глубину (иногда до 3—4 км), а затем вытаскивается на поверхность в области убыли ледника. Погружаясь, лед под давлением вышележащих слоев сжимается и уплотняется, а возвращаясь к поверхности, он частично вновь расширяется и становится менее плотным. Величина давления в толще ледника зависит как от глубины под поверхностью, так и от плотности льда, а последняя меняется также под влиянием различий в температуре разных частей ледника. При данной скорости накопления или стаивания льда на поверхности скорость погружения или поднятия льда в глубине находится в зависимости от его уплотнения или расширения, соответственно различным оказывается и возраст льда на той или иной глубине.

Слагающий ледники лед I имеет коэффициент объемной сжимаемости  $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-5}$  бар $^{-1}$ , средний (по различным кристаллографическим направлениям) температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha_l \approx 0,51 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$  и плотность под давлением в 1 норм. атм. ( $p_n$ ) при температуре  $\theta = 0^\circ$   $\rho_l \approx 0,91670$  г · см $^{-3}$ , а включенный в лед воздух сжимается под давлением по закону Бойля — Мариотта и имеет коэффициент объемного расширения  $\beta_v = 3,66 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$  и  $\rho_v = 1,294 \cdot 10^{-3}$  г · см $^{-3}$ .

Аналитическое решение задачи о плотности льда в глубине ледников на основании этих данных возможно лишь при допущении, что процессы уплотнения и расширения льда являются чисто упругими и происходят мгновенно, так что в любой момент времени плотность льда обусловлена только внешним давлением и температурой.

Обозначим  $\rho_0$  начальную плотность льда и  $p_0$  начальное давление (на поверхности равно атмосферному). Выделим мысленно сверху тонкий слой льда весом на единицу площади  $\Delta p = 1$  и толщиной  $h_0 = 1/\rho_0 g$  ( $g$  — ускорение силы тяжести). Если пренебречь весом включенного в лед воздуха, то часть  $l_0$  толщины этого слоя, состоящая из льда, при температуре  $\theta_0$  равна

$$l_0 = \frac{1 - \kappa(p_0 - p_n)}{\rho_l g} (1 + \alpha_l \theta_0), \quad (1)$$

а часть толщины слоя  $q_0$ , состоящая из воздуха, равна

$$q_0 = \left[ \frac{1}{\rho_0 g} - \frac{1 - \kappa(p_0 - p_n)}{\rho_l g} \right] (1 + \beta_v \theta_0). \quad (2)$$

Допустим теперь, что наш слой погрузился на глубину  $z$  и оказался под давлением  $p$ . Плотность  $\rho_p$  равна:

$$\rho_p = \frac{1}{h_p g} = \frac{1}{(l_p + q_p) g} = \frac{1}{\{l_0 [1 - \kappa(p - p_0)] + q_0 \rho_0 / \rho\} g}. \quad (3)$$



Из (1), (2) и (3), пренебрегая малыми членами с  $\kappa^2$ ,  $\alpha_{\text{л}}^2$  и  $\beta_{\text{в}}^2$ , при температуре  $\theta$  получаем

$$\rho_{p, \theta} = \frac{1}{\frac{1 - \kappa(p - p_{\text{н}})}{\rho_{\text{л}}} (1 + \alpha_{\text{л}}\theta) + \left[ \frac{1}{\rho_0} - \frac{1 - \kappa(p_0 - p_{\text{н}})}{\rho_{\text{л}}} \right] \frac{\rho_0}{p} (1 + \beta_{\text{в}}\theta)}. \quad (4)$$

Глубину  $z_p$ , соответствующую давлению  $p$ , можно определить как сумму толщин  $h_i$  бесконечно тонких слоев льда, каждый из которых находится под давлением  $p_i$  вышележащих слоев льда и атмосферы:

$$\begin{aligned} z_p &= \lim_{\substack{h_i \rightarrow 0 \\ n \rightarrow \infty}} \sum_{i=1}^{i=n-1} h_i = \int_{p_0}^p h_i dp = \int_p^p (l_i + q_i) dp = \\ &= \frac{p - p_0}{\rho_{\text{л}} g} \left[ 1 - \kappa \left( \frac{p + p_0}{2} - p_{\text{н}} \right) \right] (1 + \alpha_{\text{л}}\theta) + \\ &+ \left[ \frac{1}{\rho_0 g} - \frac{1 - \kappa(p_0 - p_{\text{н}})}{\rho_{\text{л}} g} \right] p_0 (\ln p - \ln p_0) (1 + \beta_{\text{в}}\theta). \end{aligned} \quad (5)$$

В качестве  $\theta$  в (5) следует брать среднюю температуру всей толщи льда. Аналогичное решение применимо к любой замкнутой многофазной системе с различными сжимаемостью и температурным расширением фаз.

На рис. 1 показано вычисленное по этим формулам изменение плотности льда с глубиной при  $\theta = 0^\circ$  и  $p_0 = 1$  атм. для начальных плотностей  $\rho_0 =$

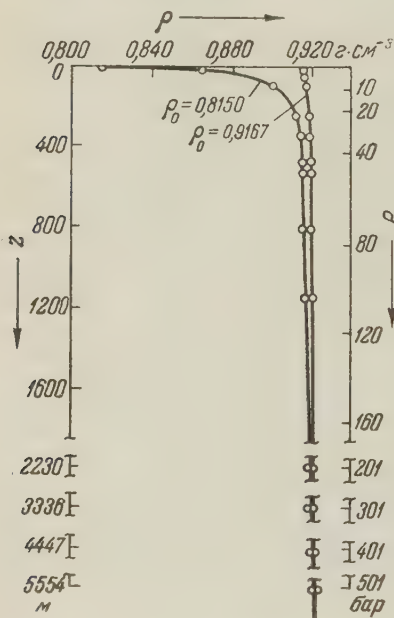


Рис. 1. Изменение плотности льда с глубиной при равенстве между давлением включенного воздуха и давлением вышележащих слоев

$= 0,9167 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  (т. е. для чистого льда, лишенного воздуха) и  $\rho_0 = 0,8150 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  (для льда, очень богатого воздушными включениями). В верхних слоях ледника по мере погружения происходит быстрое уплотнение льда за счет сжатия содержащегося в нем воздуха, тогда как на больших глубинах плотность наиболее богатого воздухом льда почти не отличается от плотности чистого льда и соответственно скорость уплотнения с глубиной ничтожно мала.

В действительности, однако, процесс уплотнения льда точно соответствует описанному только в однофазной системе, т. е. в монокристалле без примесей. Напротив, в поликристаллическом льду с включениями воздуха этот процесс не является чисто упругим и полностью обратимым, так как он осуществляется частично путем развивающегося во времени пластично-вязкого течения и для полного завершения теоретически требует бесконечного времени. Поэтому в леднике, где величина нагрузки непрерывно меняется, плотность льда не вполне соответствует испытываемому им в данный момент внешнему давлению.

Наибольшее отставание уплотнения от роста нагрузки наблюдается в верхних слоях, где для достижения равновесия с внешним давлением скорость пластично-вязкого течения должна быть максимальной. На больших глубинах, где при той же скорости изменения давления плотность меняется очень мало и преимущественно путем упругого сжатия льда, отставание уплотнения от роста нагрузки практически неощутимо.

Во льду, содержащем воздух, отставание уплотнения или расширения от изменения нагрузки связано с возникновением различия между внешним давлением и давлением включенного воздуха. Наиболее ярко оно проявляется в наличии в верхних горизонтах области питания ледников снежно-фирнового покрова. В сообщающихся порах снега и фирна давление воздуха равно атмосферному, несмотря на то, что в нижней части мощной фирновой толщи давление вышележащих слоев может превышать 6—8 бар. Для достижения равновесия с внешним давлением уже самый верхний слой ледника должен состоять из льда с плотностью не менее  $0,815\text{—}0,820\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , тогда как вместо этого в области питания вверху обычно застилается снег с плотностью  $0,1\text{—}0,5\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . При вытеснении на поверхность субинного льда, напротив, в нем может сохраниться повышенное давление включенного воздуха, в холодных районах до 10—14 бар. В результате возникает петля гистерезиса (рис. 2).

Таким образом, на больших глубинах, а также в верхних слоях при очень малой скорости накопления или стаивания льда распределение плотности в леднике практически соответствует предельному состоянию равновесия с внешним давлением, описываемому уравнениями (4) и (5), тогда как при более быстром накоплении или абляции льда в верхних слоях ледников наблюдается существенное отставание уплотнения или расширения льда от роста или уменьшения внешнего давления. В последних случаях распределение плотности при современной изученности этих процессов можно определить только эмпирически.

Вид функции  $\rho = f(z)$  может быть различным. Однако опыты по искусственному уплотнению снега, фирна и льда показывают, что между относительным сжатием или уплотнением и величиной нагрузки существует тепенная зависимость. В связи с этим если путем осреднения совсем исключить случайные колебания, обусловленные различием начальной плотности слоев, отлагавшихся в разных условиях, то кривая распределения плотности  $\rho$  в леднике по глубине  $z$ , как правило, представляет собой часть параболы  $n$ -й степени:

$$z = k\rho^n + c. \quad (6)$$

Параметры  $k$ ,  $n$  и  $c$  зависят от начальной плотности, структуры, температуры, скорости нарастания нагрузки и особенностей механизма уплотнения, вследствие чего они оказываются различными в районах с разным режимом ледников. В вертикальном разрезе ледника эти параметры обычно также меняются, и кривая плотности разделяется более или менее резкими перегибами минимум на 3 части, соответствующие состояниям снега, фирна и льда. На каждом из этих участков уплотнение идет медленнее, чем на предшествующем сверху. Снег уплотняется быстрее фирна вследствие разрушения разрыхленных сублимационными процессами слоев, а лед медлен-

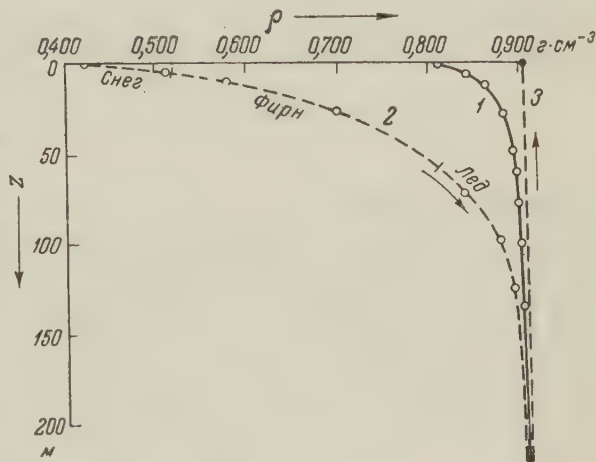


Рис. 2. Изменение плотности с глубиной. 1 — лед с  $\rho_0 = 0,815\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  при  $\theta = 0^\circ$ ,  $p_0 = 1$  атм. и давлении включенного воздуха, равном давлению вышележащих слоев (предельное равновесное состояние); 2 — снег, фирн и лед в области питания полярного ледника (при уплотнении); 3 — лед с  $\rho_0 = 0,815\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  при  $\theta = 0^\circ$ ,  $p_0 = 1$  атм в области абляции ледника (при расширении)

нее фирна вследствие замыкания пор, из-за чего воздух больше не может свободно вытесняться при оседании и, упруго сжимаясь в замкнутых поразьрьках, начинает оказывать сопротивление уплотнению.

Начиная с некоторой глубины во льду, найденная эмпирически степень функциональная зависимость между плотностью и глубиной дает результат, близкий к предельной теоретической кривой равновесия между внутренним и внешним давлением, которую также можно аппроксимировать уравнением типа (6).

Зная приведенные выше зависимости, легко определить все характеристики процесса уплотнения или расширения ледникового льда, снега и фирна. Так, давление  $p_z$  на глубине  $z$  равно

$$p_z = p_0 + \int_0^z \rho_z g dz = p_0 + \frac{(z-c)^{(n+1)/n} + c^{(n+1)/n}}{\frac{n+1}{n} k^{1/n}} g. \quad (7)$$

Параметр  $c$  и величина  $p_c = \frac{n}{n+1} \frac{g}{k^{1/n}} c^{(n+1)/n}$  представляют собой весьма интересные показатели процесса уплотнения снега и фирна: —  $c$  соответствует толщине, а —  $p_c$  — весу снежной или фирновой толщи, которая должна была бы залегать над существующей поверхностью, чтобы при данном ходе процессов произошло уплотнение от нуля до наблюдающейся на поверхности начальной плотности.

Градиент уплотнения льда с глубиной  $(dp/dz)_z$  на глубине  $z$  равен

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_z = \frac{(z-c)^{(1-n)/n}}{n k^{1/n}}, \quad (8)$$

уплотнение или сжатие  $\delta_z$  на глубине  $z$  относительно поверхностного

$$\delta_z = \frac{p_z - p_0}{p_z} = 1 + \left(\frac{c}{z-c}\right)^{1/n} \quad (9)$$

и градиент замедления относительного сжатия с глубиной  $(d\delta/dz)_z$  на глубине  $z$

$$\left(\frac{d\delta}{dz}\right)_z = -\frac{c^{1/n}}{n(z-c)^{(n+1)/n}}. \quad (10)$$

Если, кроме того, известна скорость  $A = dm/dt$  накопления (+) или абляции (—) массы  $m$  на поверхности ледника, то, предполагая  $A = \text{const}$  и  $p_0 = \text{const}$  (стационарный режим), можно определить также ряд других характеристик, как то: возраст льда

$$t_z = \frac{p - p_0}{Ag}; \quad (11)$$

скорость погружения льда

$$v = \left(\frac{dz}{dt}\right)_z = \frac{A}{p_z} = A \left(\frac{k}{z-c}\right)^{1/n}; \quad (12)$$

скорость уплотнения льда

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_z = \frac{A}{n(z-c)}; \quad (13)$$

скорость относительного сжатия льда

$$\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_z = -A \frac{k^{1/n}}{n(z-c)^{(n+2)/n}}; \quad (14)$$

градиент изменения скорости погружения льда с глубиной

$$\left(\frac{dv}{dz}\right)_z = -A \frac{k^{1/n}}{n(z-c)^{(n+1)/n}}. \quad (15)$$

Поступило  
17 I 1959



ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Е. М. САВИЦКИЙ, В. В. БАРОН и К. Н. ИВАНОВА

**ДИАГРАММА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИОБИЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 II 1959)

Ниобий является тугоплавким металлом, обладающим рядом хороших механических и физико-химических свойств. Высокая прочность, пластичность, хорошая кислотостойкость, сочетающаяся с большой теплопроводностью, делают его важным конструкционным материалом. Кроме того, ниобий является в настоящее время одним из наиболее перспективных материалов в атомной технике (<sup>1-3</sup>).

Применение этого металла в виде изделий из листов, фольги, прутков, труб, проволоки требует знания режимов механической и термической обработки, обеспечивающей нужные свойства, поэтому построение диаграммы рекристаллизации ниобия, которая позволяет подбирать оптимальные условия деформации и отжига, представляет большой интерес.

В литературе имеются некоторые данные о температуре рекристаллизации ниобия (<sup>4,5</sup>), но они немногочисленны и относятся в основном к материалу, изготовленному порошковым методом, в то время как сейчас для получения компактного ниобия наиболее широко применяется метод дуговой плавки.

Ранее нами была определена температура рекристаллизации ниобия, полученного дуговой плавкой в атмосфере аргона, а также изучено влияние на температуру начала рекристаллизации ниобия 11 легирующих элементов: W, Ta, Zr, Mo, Ti, V, Cr, B, Si, Zr и мишметалла (<sup>6</sup>).

В настоящее время авторами построена диаграмма рекристаллизации ниобия I рода. Был использован металлокерамический ниобий чистотой 99%, который был переплавлен в дуговой печи с расходуемым электродом в вакууме ( $10^{-5}$  —  $10^{-4}$  мм рт. ст.). Газовый анализ показал, что в литом ниобии содержалось 0,11% O; 0,0027% H и 0,06% C. Ниобий после дуговой плавки обладал грубым неоднородным зерном (рис. 1а). С целью уничтожения крупной структуры слиток диаметром в 29 мм и длиной в 120 мм деформировался методом холодной прокатки с общим обжатием ~90% и подвергался отжигу при 1200° в течение 1 часа. В результате были получены прутки с рекристаллизованной, мелкозернистой, полиэдрической структурой с диаметром зерна ~30  $\mu$  (рис. 1б), которые использовались в качестве исходного материала.

Исследования прочности и пластичности ниобия в деформированном рекристаллизованном (исходном) состояниях при растяжении показали, что пластические свойства ниобия значительно возрастают после отжига 1200°. Свойства ниобия, прокатанного в холодную с обжатием ~90%:  $\sigma_b = 68\%$ ,  $\phi = 30\%$ ,  $\delta = 8\%$ ; после отжига 1200°:  $\sigma_b = 38\%$ ,  $\phi = 81\%$ ,  $\delta = 22,3\%$ .

При построении диаграммы рекристаллизации определялась зависимость величины зерна от деформации и температуры отжига. Для этого мелкозернистые (исходные) прутки подвергались холодной деформации методом прокатки со степенями обжатия: 2,5; 5; 7,5; 10; 20; 40; 60; 80 и 96%, после чего прутки разрезались на образцы длиной 6÷8 мм и отжигались в вакууме

при температурах: 1000; 1100; 1200; 1300; 1450; 1650 и 2000° в течение 1 часа. Температура, начиная с 1450°, замерялась с помощью высокотемпературной вольфрам-вольфрамовой термопары. Величина зерна определялась методом секущих под микроскопом посредством объект-микрометра в центре поперечного сечения образца, соответствующего максимальной деформации. Для выявления микроструктуры применялся травитель — смесь фтористоводородной и азотной кислот. Исследование микроструктуры прокатанного ниобия показало, что деформация до 10 % не вносит особенных изменений в микроструктуру; при 20 % деформации появляется заметная ориентация зерен; большие степени обжатия (60; 80; 96 %) приводили к образованию текстуры прокатки (рис. 1в) с диаметром зерна при 96 % деформации 5  $\mu$ .

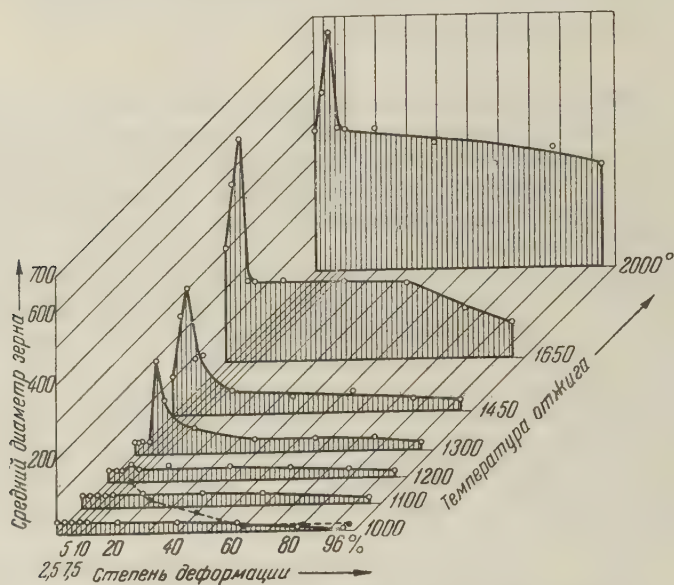


Рис. 2. Диаграмма рекристаллизации ниобия I рода

Определение температуры начала рекристаллизации производилось рентгеновским методом, для чего были произведены дополнительные отжиги с интервалом 25°, начиная с температуры 950°. Рентгеновская съемка велась на Mo-излучении с экспозицией 1,5 часа. Температура начала рекристаллизации определялась по изменению дифракционной картины рентгеновских лучей при съемке со шлифа в отожженном состоянии (появление нескольких точек на дебаевских кольцах).

На основании проведенных исследований установлено, что температура начала рекристаллизации ниобия понижается с увеличением деформации с 1200 до 1025° (пунктирная линия на рис. 2).

При деформации 7,5 % она достигает 1200°; при 20 % — 1125°; при 40 % понижается до 1080°; при увеличении деформации до 60 % температура начала рекристаллизации составляет 1025° и не изменяется при дальнейшем возрастании деформации до 96 %.

На рис. 3 приведены рентгенограммы ниобия в деформированном состоянии (прокатка с обжатием 60 %) и после отжига при 1025°, соответствующего процессу начала рекристаллизации\*.

Измерение твердости производилось при нагрузке 100 кГ внедрением победитового конуса. Нужно отметить, что изменение твердости ниобия

\* Температура начала рекристаллизации ниобия, содержащего: 0,29 % O, 0,009 % C и 0,05 % N, составляет 1125° (°) при той же степени деформации.

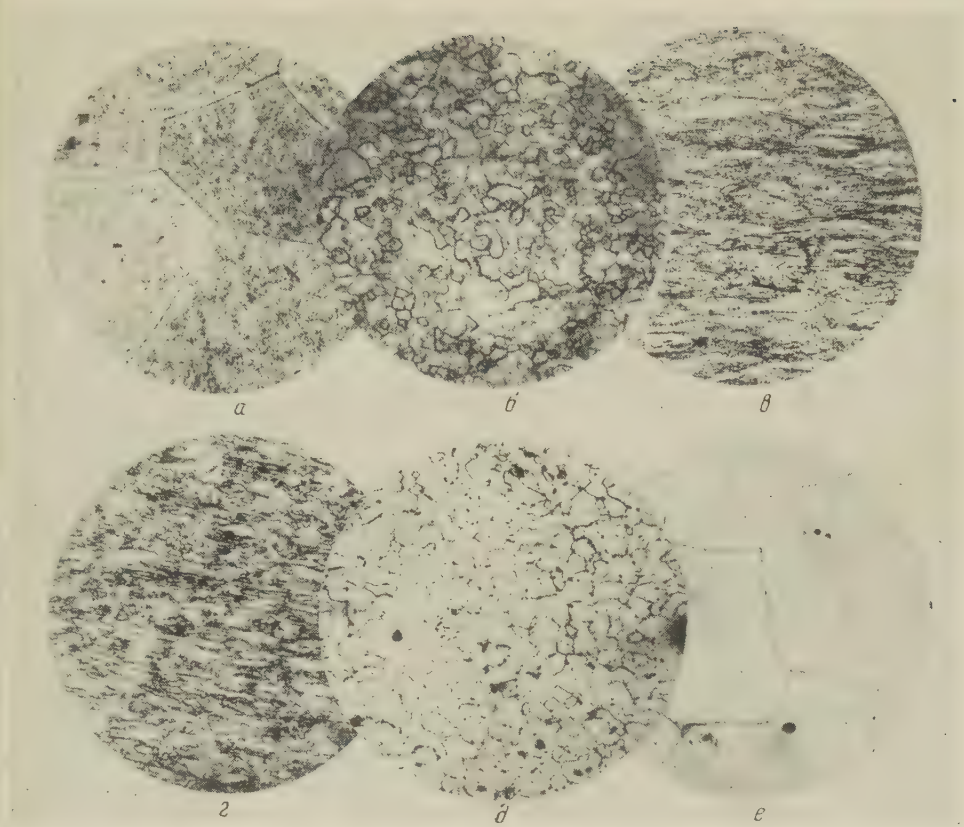


Рис. 1. Микроструктуры ниобия (120 X). *а* — литой; *б* — исходный (прокатка с обжатием 90% (отжиг 1200°); *в* — деформированный на 80% (прокатка); *г* — деформированный на 80% и отожженный при 1100°; *д* — деформированный на 80% и отожженный при 1300°; *е* — деформированный на 80% и отожженный при 2000°

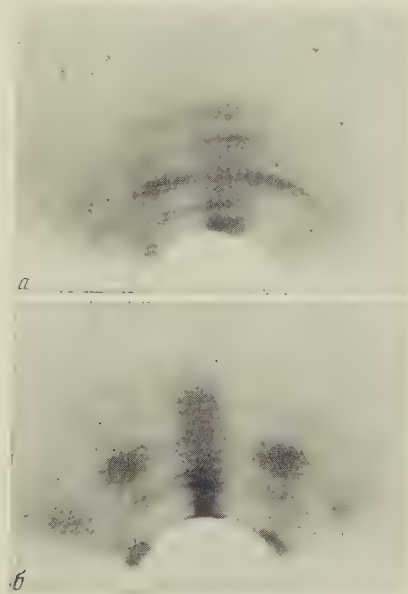


Рис. 3. Рентгенограммы ниобия после холодной деформации и отжига. *а* — деформированный на 60%; *б* — деформированный на 60% и отожженный при 1025°





процессе деформации незначительно (при 80 % деформации твердость ниобия увеличивается с 135 до 165 кг/мм<sup>2</sup>).

Твердость ниобия в зависимости от степени деформации имеет следующие значения:

Деформация прокаткой, %	0	5	7,5	10	20	40	60	80
$H_K$ , кг/мм <sup>2</sup>	135	146	148	150	150	151	160	165

Поэтому последующие рекристаллизационные отжиги приводили лишь к небольшому снижению твердости, в результате которого перегибы на кривых зависимости твердости от температуры отжига, фиксирующие протекание процесса рекристаллизации в металле, были выражены слабо.

На основании проведенных исследований построена диаграмма рекристаллизации I рода (рис. 2), из которой следует, что процесс рекристаллизации при отжиге холоднопрокатанного ниобия наступает при 1100° и только при больших деформациях, начиная с 40 % (рис. 1г). Последующее повышение температуры отжига, обуславливая протекание рекристаллизации при всех степенях деформаций, не вызывает заметного роста зерна вплоть до 1300°; его средний диаметр составляет  $\sim 36 \div 20 \mu$  (рис. 1д), за исключением малых степеней деформации.

При отжиге 1300° наблюдается появление максимума величины зерна с диаметром 251  $\mu$ , соответствующего «критической» степени деформации, составляющей в данном случае 7,5 %. При отжиге 1450° величина зерна заметно возрастает до 60  $\mu$ , при увеличении деформации до 80÷96 % она снижается до 30  $\mu$ ; максимум сдвигается к меньшим степеням деформации и соответствует 5 % с размером зерна 347  $\mu$ .

С окончанием рекристаллизации обработки и заменой ее собирательной рекристаллизацией наблюдается очень резкое изменение величины зерна при отжиге 1650 и 2000°. При повышении температуры отжига до этих значений максимум величины зерна по-прежнему соответствует 5 % деформации, однако размер зерна при этом сильно возрастает, соответственно до 610 и 660  $\mu$ .

Средний диаметр зерна с повышением деформации (больше 7,5 %) при 1650° увеличивается до 220  $\mu$ . Значительно меньше растет зерно при очень больших степенях деформации (80÷96 %), составляя диаметр 130÷100  $\mu$ . При 2000° средний диаметр зерна, исключая малые степени деформаций, достигает 340÷380  $\mu$  (рис. 1е).

На основании проведенных исследований можно заключить, что оптимальным режимом термомеханической обработки ниобия является отжиг в интервале температур 1100÷1450° при всех степенях деформации выше 10 %. При этом структура металла сохраняется мелкозернистой и равномерной.

Институт металлургии  
им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
14 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. B. McIntosh, J. Inst. Metals, **85** (4), 367 (1957).
- <sup>2</sup> C. R. Tottle, J. Inst. Metals, **85** (4), 375 (1957).
- <sup>3</sup> G. L. Miller, Material and Methods, **45** (5), 131 (1957).
- <sup>4</sup> I. W. Pugh, J. Metals, **10** (5), 335 (1958).
- <sup>5</sup> Ch. T. Sims, J. Metals, **10** (5), 340 (1958).
- <sup>6</sup> Е. М. Савицкий, В. В. Барон, К. Н. Иванова, Инж.-физ. журн., **1**, № 11 (1958).
- <sup>7</sup> Я. Р. Раузин, А. Р. Железнякова, Металловед. и обработка мет., № 2 (1957).

Академик А. Е. АРБУЗОВ, Ф. Г. ВАЛИТОВА, Н. С. ГАРИФЬЯНОВ  
и Б. М. КОЗЫРЕВ

## О ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ $\alpha,\alpha$ -ДИФЕНИЛ- $\beta$ -ПИКРИЛ-ГИДРАЗИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Данные о ширине линий парамагнитного резонанса в  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрил-гидразиле (ДФПГ), приводимые различными авторами, колеблются в очень широких пределах (от  $\sim 1$  до  $\sim 6$  эрст.). Такое различие не может быть объяснено лишь влиянием адсорбированного кислорода воздуха, как это было предположено в работе (1)\*. Для выяснения этого вопроса, по предложению одного из авторов (А. Е. Арбузова), нами были предприняты измерения парамагнитного резонанса в образцах ДФПГ, полученных из различных растворителей.

Способ получения ДФПГ был описан в работе (3). В отличие от метода Гольдшмидта (4), образцы ДФПГ получались из растворов не осаждением эфиром, а удалением растворителя в вакууме при температурах возможно низких, лишь в отдельных случаях достигавших  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ . В качестве растворителей были взяты: бензол, толуол, ксилол (смесь изомеров), пиридин, бромформ, четыреххлористый углерод, хлороформ и сероуглерод.

Измерения проводились на частотах  $\nu_1 = 300$  мгц и  $\nu_2 = 9400$  мгц методом, описанным в работе (5). На частоте  $\nu_1$  они были сделаны при  $29^\circ\text{K}$  и  $90^\circ\text{K}$ , а на частоте  $\nu_2$  при  $295^\circ\text{K}$ . Ниже приведены значения ширины линий парамагнитного поглощения  $(\Delta H)_{1/2}$ . Данные относятся к мелкокристаллическим образцам, помещенным в запаянные ампулы с предварительно выкачанным до сильного вакуума воздухом. Как видно, природа растворителя существенно сказывается на ширине линии. Отсюда естественно заключить, что молекулы растворителя входят в состав кристаллической решетки ДФПГ. Для некоторых случаев это уже было установлено ранее (6-9). Однако как при рассмотрении литературных данных, так и из наших собственных аналитических данных вытекает, что ни в одном случае нет гарантии, что экспериментатор имеет дело с химически чистыми индивидуумами.

Приводимые в табл. 1 результаты показывают, что по влиянию на ширину линий использованные нами растворители можно разделить на две группы: соединения циклического типа и соединения, не содержащие циклов.

В образцах ДФПГ, содержащих кристаллизационно-связанные циклические молекулы растворителя, при охлаждении и при повышении частоты наблюдается сужение линии поглощения. В образцах же ДФПГ с нециклическими молекулами, наоборот, с повышением частоты и с понижением температуры линия расширяется.

Малая ширина линий указывает на весьма сильный обмен во всех исследованных нами образцах ДФПГ. Это подтверждается и вычисленным из наших данных отношением четвертого момента ко второму. Так, для образца 1 при  $295^\circ$   $M_4/M_2 = 1,36$ , для того же образца при  $90^\circ\text{K}$  1,39; для образца 7 при  $295^\circ\text{K}$  1,44.

\* Позже влияние кислорода воздуха на ширину линий в ДФПГ было отмечено также в работе (2).



В образцах первой группы (1—4) ширина линий, вообще говоря, больше чем во второй (5—8). Это, по-видимому, связано с различием их кристаллических структур, приводящим к тому, что обменный интеграл для образцов второй группы оказывается больше, чем для первой.

Небольшое сужение линий, наблюдаемое в образцах первой группы при повышении частоты  $\nu$ , соответствует теории Кубо и Томита <sup>(11)</sup> для чисто изотропного обмена и происходит по причине исчезновения в сильных полях  $H$  несекулярного расширения линии «эффект 10/3». Рост  $\Delta H$  в этих образцах при нагревании может быть понят на основании той же теории как следствие зависимости несекулярного расширения от времени корреляции; последнее может лишь укорачиваться с ростом температуры, что должно расширять линию.

Обнаруженное в образцах второй группы расширение линий с ростом частоты  $\nu$ , по-видимому, связано с большей анизотропией  $g$ -фактора в них, сравнительно с первой группой. Этот эффект раньше был отмечен в работе <sup>(12)</sup>.

Расширение линий при охлаждении впервые было найдено для ДФПГ Зингером <sup>(13)</sup> и приписано ослаблению внутримолекулярного движения; наши опыты показывают, что оно имеет место лишь для разновидностей второй группы. В них наличие более сильной анизотропии  $g$ -фактора делает, по-видимому, вклад несекулярного расширения в  $\Delta H$  менее существенным, вследствие чего влияние температуры на  $\Delta H$  в основном зависит от другой причины, не связанной с обменом, скорее всего, именно той, которая была указана Зингером.

В итоге можно сказать, что образцы первой группы, содержащие кристаллизационные молекулы растворителя циклического характера, являются, несмотря на большую ширину линий, по-видимому, более магнитоизотропными, чем образцы второй группы. Все изложенные здесь соображения являются лишь сугубо предварительными. Окончательное выяснение природы наблюдаемых зависимостей  $\Delta H(\nu, T)$  требует исследования парамагнитного резонанса в монокристаллах всех разновидностей ДФПГ. Для получения детальных сведений о строении их кристаллических решеток.

Таблица 1

Ширина линий парамагнитного поглощения  $(\Delta H)_{1/2}$  в различных образцах ДФПГ (в эрстедах)

№№ пп.	Растворитель	При $\nu_1$ ; $T=295^\circ\text{K}$	При $\nu_1$ ; $T=30^\circ\text{K}$	При $\nu_2$ ; $T=295^\circ\text{K}$
1	Бензол	6,8	4,6	4,7
2	Толуол	2,9	2,6	2,6
3	Ксилол (смесь)	2,5	2,2	2,3
4	Пиридин	5,3	5,0	5,0
5	Бромформ	2,2	2,5	2,5
6	Четыреххлористый углерод	1,9	2,7	2,3
7	Хлороформ	1,7	2,1	2,0
8	Сероуглерод	1,3	1,3	1,5

Обе группы разновидностей ДФПГ обнаруживают при приблизительно одинаковой степени дисперсности различие в действии кислорода воздуха на ширину линии. В образцах 1—4 кислород при комнатной температуре практически не влияет на  $\Delta H$ , у образцов же 5—8 повышение давления воздуха от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 1500 мм рт. ст. при комнатной температуре приводит к монотонному расширению линий. Особенно велико оно для ДФПГ, полученного из сероуглерода, который в отсутствие кислорода дает наиболее узкую из всех линию. Так, для исследованного нами образца 8 при давлении воздуха в 760 мм и температуре  $295^\circ\text{K}$   $\Delta H$  увеличивается до 4,5 эрст.

Явление расширения линий от кислорода носит, в основном, обратимый характер, однако некоторая часть парамагнитных центров, по-видимому, погибает в результате окисления адсорбированным кислородом, поскольку в сильно диспергированных образцах, находящихся на воздухе в течение достаточно длительного времени, парамагнитный резонанс исчезает практически полностью.

Опыты по насыщению линий, произведенные на низкой частоте  $\nu_1$ , показывают, что в результате адсорбции кислорода имеет место не только расширение линии, но и укорочение времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

Наконец, нами были поставлены интересные опыты по замещению одного растворителя в кристаллах ДФПГ другим. Так, было найдено, что кристаллы, полученные из раствора в хлороформе после перекристаллизации из бензола, дали широкие линии парамагнитного резонанса, вполне сходные с наблюдаемыми в бензольном образце 1; отсюда вытекает, что подавляющая часть хлороформа была вытеснена бензолом. Наоборот, кристаллы, полученные из бензола при перекристаллизации из хлороформа, полностью сохранили линию бензольного образца. Таким образом, сродство бензола к ДФПГ по-видимому, сильнее, чем у хлороформа.

Образец, полученный из сероуглерода и перекристаллизованный из бензола, дает линию, соответствующую бензолу, а образец, полученный из бензола при перекристаллизации из сероуглерода, дает линию, отвечающую сероуглеродному образцу. Поэтому сродство этих двух растворителей к ДФПГ должно быть одного порядка и результат опыта зависит, очевидно, от избытка того или другого растворителя.

В заключение мы считаем необходимым отметить, что использование ДФПГ в качестве стандарта для определения числа парамагнитных центров в различных веществах требует весьма большой осторожности. Очевидно, необходимо условиться, что в качестве стандарта для определения числа парамагнитных центров может быть принят препарат ДФПГ, приготовленный из определенного растворителя, например бензола, при строго определенных условиях всего цикла синтеза.

При проведении синтеза ДФПГ в других растворителях также следует точно указывать все детали опыта (количество растворителя, температура и проч.), иначе экспериментатор будет получать самые разнообразные данные.

Физико-технический институт Казанского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
13 V 1959

Химический институт Казанского филиала  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, ДАН, **118**, 738 (1958). <sup>2</sup> J. E. Bennet, E. J. H. Morgan, Nature, **182**, 199 (1958). <sup>3</sup> А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, ЖОХ, **27**, 2354 (1957). <sup>4</sup> S. Goldschmidt, K. Renn Ber., **55**, 628 (1922). <sup>5</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, ЖЭТФ, **30**, 272 (1956). <sup>6</sup> E. Müller, I. Müller-Rodloff, W. Bunge, Ann., **520**, 244 (1935). <sup>7</sup> J. A. Lyons, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **18**, 141 (1955). <sup>8</sup> M. Sternberg, C. R., **240**, 990 (1955). <sup>9</sup> J. J. Lothe, G. Eia, Acta chem Scand., **12**, 1535 (1958). <sup>10</sup> M. Yokota, S. Koide, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 953 (1954). <sup>11</sup> B. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954). <sup>12</sup> Livingston Zeldes, J. Chem. Phys., **24**, 71 (1956). <sup>13</sup> L. S. Singer, W. J. Spry, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 214 (1956).

С. Т. БЕЗВЕРХОВА и академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

# ГИДРИРОВАНИЕ ФУРИЛОВОГО СПИРТА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В связи с большой практической ценностью фурановых соединений (<sup>1</sup>). процесс их каталитического восстановления широко изучался целым рядом авторов. Показано, что ход восстановления и конечные его продукты зависят от условий опыта и природы катализатора. При обычных температуре и давлении гидрирование идет ступенчато или прямо до тетрагидрофурановых соединений; в жестких условиях имеет место разрыв фуранового кольца, гидрогенолиз заканчивается образованием спиртов, фенолов или насыщенных углеводородов (<sup>2-5</sup>).

Никелевые катализаторы, в частности скелетный никель, восстанавливают двойные связи цикла (<sup>6, 7</sup>), медные и палладиевые катализаторы восстанавливают функциональные группы боковой цепи без гидрирования кольца (<sup>8</sup>).

Целью настоящей работы явилось кинетическое и потенциометрическое (<sup>9</sup>) исследование гидрирования фурилового спирта на скелетном никелевом катализаторе в зависимости от температуры (8, 20, 40 и 60°) и растворителя (0,1N NaOH, вода, 96% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Скелетный никель готовился стандартным способом, промывался в условиях, исключающих соприкосновение с воздухом, и перед опытом донасыщался водородом в утке, заполненной 15 мл растворителя, до достижения обратимого водородного потенциала.

Фуриловый спирт в наших условиях, присоединяя два моля водорода, гидрируется до тетрагидрофурилового спирта; скорость реакции пропорциональна количеству катализатора и в первой половине не зависит от навески вещества. На рис. 1 и в табл. 1 приведены результаты восстановления 0,15 мл фурилового спирта на 0,31 г скелетного никеля при различных температурах.

С наибольшей скоростью гидрирование идет в этиловом спирте, в водной среде присоединение водорода осуществляется несколько медленнее, наименьшая скорость реакции наблюдается в щелочи. Повышение температуры способствует ускорению реакции.

Изменение потенциала катализатора в ходе процесса, так же как и скорость, зависит от среды и оказывается наименьшим в щелочи (56—36 мв для разных температур), большим в воде (80—120 мв) и наибольшим в спирте (130—190 мв).

Восстановление фурилового спирта идет на поверхности никеля, в основном заполненной водородом, т. к. общее падение не превышает 0,2 в. Зависимость скорости реакции от абсолютного падения потенциала в разных

Таблица 1

Т-ра, °C	Среда		96% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · OH
	0,1 N NaOH	H <sub>2</sub> O	
	скорость реакции в мл H <sub>2</sub> /мин		
8	2,6	4,0	4,3
20	3,6	4,6	7,6
40	4,6	5,6	8,8
60	4,2	5,6	7,6
Энергия активаци и в кал/моль	3380	5900	6700



средах позволяет сделать заключение о том, что процесс гидрирования здесь контролируется скоростью активации фурилового спирта. В самом деле

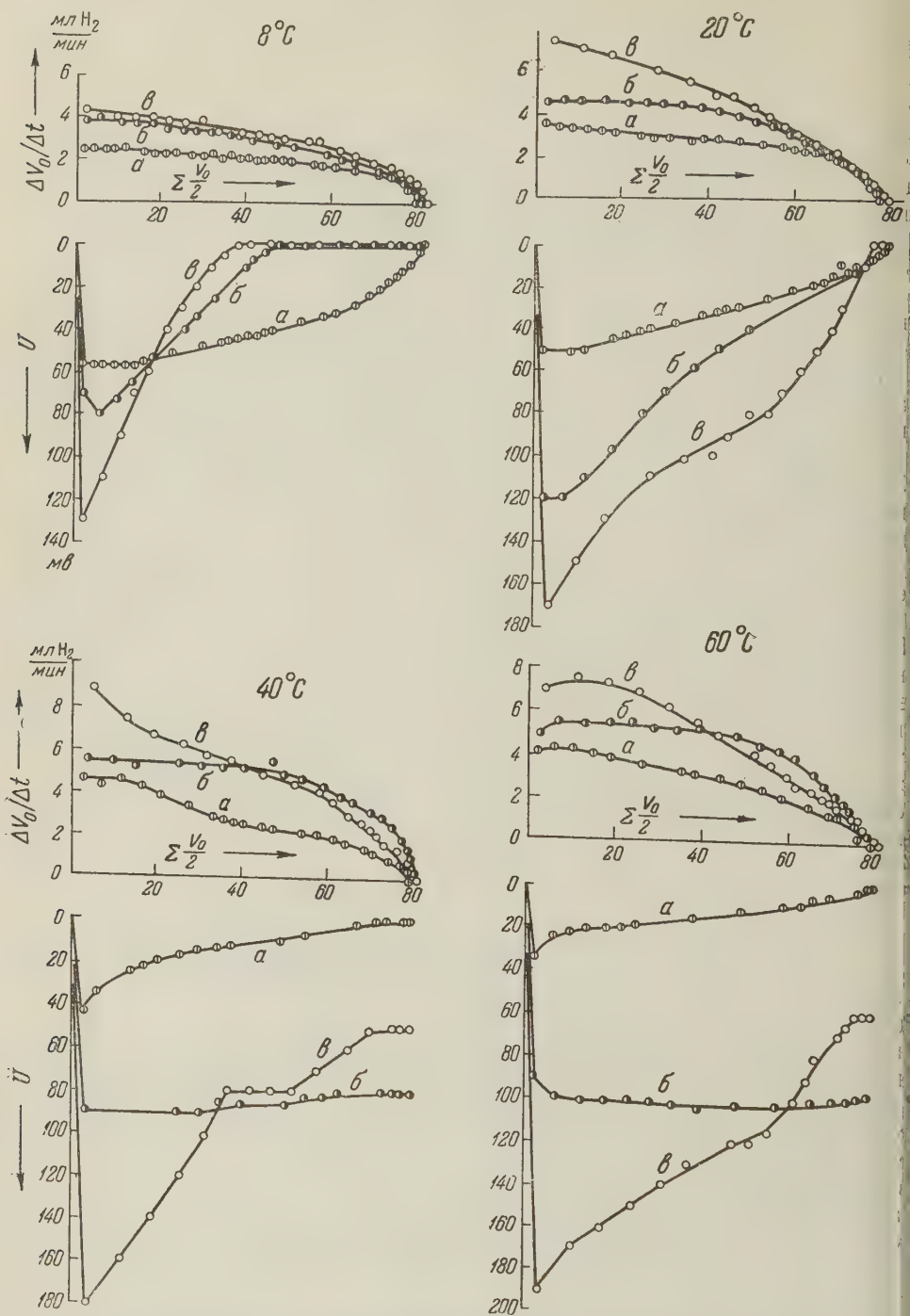


Рис. 1. Влияние растворителя и температуры на процесс гидрирования фурилового спирта в присутствии скелетного никелевого катализатора:  $a_0$  — 0,1N NaOH;  $b$  — H<sub>2</sub>O;  $c$  — 96% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. 1 — опыты в щелочной среде; 2 — в воде; 3 — в спирте.  $\Delta V_0/\Delta t$  — скорость реакции;  $\Sigma \frac{V_0}{2}$  — полусумма объемов поглощенного водорода для двух смежных измерений;  $U$  — потенциал катализатора относительно обратимого водородного электрода в данном растворе

чем сильнее потенциал катализатора смещается от обратимого водородного значения, тем больше поверхность его освобождается от адсорбированного водорода, тем большее количество центров открывается для активации насыщенной связи и тем выше скорость реакции.

По ходу потенциальной кривой можно судить о скорости возобновления водорода на поверхности скелетного никеля во время реакции. Этот процесс в воде и спирте при 8 и 20° происходит значительно быстрее, чем в щелочи. Но в этих же растворителях катализатор оказывается более чувствительным к воздействию температуры. При 40 и 60° потенциал его не возвращается к обратимому водородному, что, возможно, объясняется активированной адсорбцией функционального кислорода фуранового кольца, которая протекает легче при повышенной температуре.

Энергия активации, рассчитанная по кинетическим данным, также зависит от среды и потенциала катализатора и хорошо согласуется с ранее предложенной схемой соотношения между падением потенциала, степенью заполнения поверхности водородом и энергией активации<sup>(10)</sup>.

Растворитель, в котором проводится гидрирование фурилового спирта, сильно влияет на устойчивость активности катализатора в серии последовательных опытов на одной и той же навеске скелетного никеля. Это объясняется воздействием среды на адсорбцию продуктов реакции, о которой можно судить на основании отношения адсорбционных коэффициентов фурилового спирта  $V_1$  и тетрагидрофурилового спирта  $V_2$ ; это соотношение находится в системе уравнений Лангмюра, составленной на основании табл. 2 для первого и второго опытов в момент, когда гидрирование прошло на 25%

$$V_1 = K \frac{B_1 C_1}{B_1 C_1 + B_2 C_2},$$

$$V_2 = K \frac{B_1 C_1}{B_1 C_1 + B_2 C_3}.$$

Здесь  $C_1$  исходная концентрация фурилового спирта.  $C_2$  и  $C_3$  — концентрации тетрагидрофурилового спирта в первом и втором опытах. Указанные концентрации выражаются в объемах водорода, необходимых для восстановления данного количества спирта.

Отношение  $V_1/V_2$  показывает, что в спиртовой среде фуриловый спирт адсорбируется в такой же степени, как и продукт его восстановления, последний поэтому сильно подавляет активность катализатора. В водной среде в щелочи адсорбция тетрагидрофурилового спирта соответственно в 3 и 4 раза меньше адсорбции исходного вещества, поэтому активность скелетного никеля здесь более стабильна.

Поступило  
7 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. П. Мельников, Хим. наука и пром., 2, № 4, 425 (1957). <sup>2</sup> А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Усп. хим., 20, 589 (1951). <sup>3</sup> А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ДАН, 100, 917 (1955). <sup>4</sup> Ю. Б. Исаев, ДАН, 100, 1087 (1955). <sup>5</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Р. А. Караханов, ДАН, 122, 625 (1958). <sup>6</sup> Н. Е. Burdick, Н. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1934). <sup>7</sup> R. Paul, Bull. Soc. Chim., 5, 846 (1947). <sup>8</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 117, 5 (1957). <sup>9</sup> Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ДАН, 73, 949 (1950). <sup>10</sup> Д. В. Сокольский, Вестн. АН КазССР, № 8 (133), 66 (1954).

М. Е. ВОЛЬПИН и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

# ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА СОЛИ ТРОПИЛИЯ. НОВАЯ РЕАКЦИЯ СУЖЕНИЯ СЕМИЧЛЕННОГО ЦИКЛА

В литературе описан ряд примеров перегруппировок производных тропона и трополонов под действием катионоидных реагентов <sup>(1)</sup>. Во всех этих случаях образуются производные бензола с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении. Аналогичному превращению подвергаются и соли тропилия. Под действием окислителей — хромовой кислоты

Таблица 1

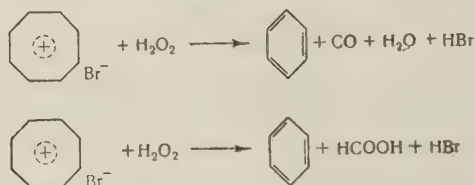
Исходные вещества	Количество	
	в г-молиях	в % к C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Br
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	0,0780	100%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0780	100%
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,0644	82,5%
CO	0,0393	50,4%
НСООН	0,0390	50,0%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO		(~1,0%)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH		(~0,1%)

окиси серебра <sup>(2)</sup>, платинохлористоводородной кислоты <sup>(3)</sup> они превращаются в бензальдегид.

Мы нашли, что взаимодействие солей тропилия с перекисью водорода приводит к сужению семичленного цикла, протекающему по иному, отличному от указанных выше, направлению.

При смешении водных растворов эквимолекулярных количеств соли тропилия и перекиси водорода происходит быстрая экзотермическая реакция. Главными продуктами этой реакции являются бензол, окись углерода, муравьиная кислота и бромистый водород (см. табл. 1). Кроме того, образуются весьма малые количества бензальдегида и фенола.

Таким образом, процесс протекает в основном по двум направлениям:



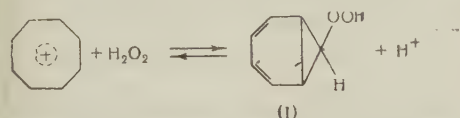
Нами была изучена кинетика первой из этих двух реакций (сопровождающейся выделением СО). Оказалось, что реакция протекает с большой скоростью и подчиняется уравнению второго порядка с константой скорости (при 20,05°, в водном растворе)  $1,04(\pm 0,03) \cdot 10^1$  л/моль·мин. Значительное увеличение кислотности среды (проведение реакции в 1N растворе серной кислоты) лишь незначительно снижает скорость реакции (константа скорости  $0,79 \cdot 10^1$  при 20°). Кажущаяся энергия активации в интервале температур 20—50° (см. рис. 1) составляет 10,5 ккал/моль, т. е. значительно меньше, чем в типичных органических реакциях; логарифм предэкспонента равен 8,89.

Реакция солей тропилия с перекисью водорода, вероятно, не является радикальной. Это видно из того, что добавление к сернокислому раствору соли тропилия эквимолекулярных количеств сульфата железа (благоприятствующего радикальному распаду перекиси водорода и органических пер-



исей) не только не ускоряет, но заметно тормозит реакцию с перекисью водорода. Скорость реакции падает в 2—3 раза; причем для доведения ее до конца требуется значительный избыток перекиси водорода.

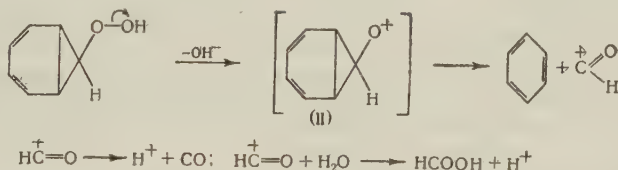
На основании полученных данных можно предположить, что в первой молекулярной стадии реакции происходит взаимодействие иона тропилия с перекисью водорода и образуется неустойчивая гидроперекись (I).



Участие в реакции именно иона тропилия (а не его недиссоциированной соли) подтверждается тем, что замена тропида тропилия на перхлорат не изменяет ее течения. Кроме того, реакция полностью прекращается уже

в слабощелочных средах, т. е. в тех условиях, когда концентрация иона тропилия резко падает в результате реакции  $\text{C}_7\text{H}_7^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$ . Переход от водных растворов к спиртовым увеличивает скорость реакции на один порядок, что, возможно, связано с меньшей сольватацией иона тропилия.

Можно думать, что гидроперекись I распадается, либо непосредственно образуя продукты реакции, либо в соответствии с обычным механизмом гомолитического распада гидроперекисей (<sup>4</sup>) сначала превращается в катион II, последний уже расщепляется на бензол и катион  $\text{HCO}^+$ :



Такого рода превращению способствует энергетическая выгодность образования ароматической системы бензола.

Можно было бы также предположить, что реакция протекает через промежуточное образование тропона. Однако тропон не распадается на бензол и CO, а специальными опытами было показано, что он не реагирует с перекисью водорода в тех условиях, когда реагируют соли тропилия. По тем же причинам реакция не может протекать через промежуточное образование бензальдегида.

Таким образом, изученная в настоящей работе реакция сужения цикла отличается от других аналогичных реакций (например, от сужения цикла в трополонах или в производных циклооктатетраена) тем, что она протекает с синхронным разрывом двух углерод-углеродных связей и с образованием незамещенного бензольного кольца. В этом отношении она может быть сопоставлена с реакциями 1,4-элиминирования в некоторых бициклических системах (<sup>5</sup>), например:

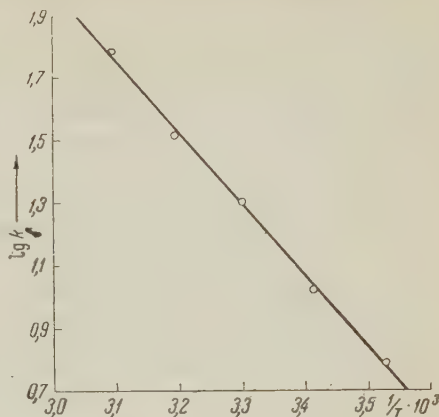
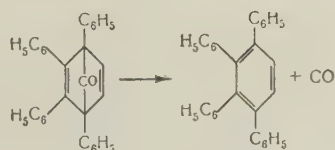


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции от температуры

## Экспериментальная часть

Реакция бромистого тропилия с перекисью водорода. Трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником (верхний конец которого соединялся бюреткой для собирания выделяющегося газа) продували азотом и помещали в нее раствор 13,34 г (0,0780 моля) бромистого тропилия в 100 мл воды. Затем при охлаждении холодной водой медленно прибавляли 5 % перекись водорода. После прибавления эквивалентного количества перекиси водорода (~53 мл) раствор не содержал бромистого тропилия (отрицательная проба с платинохлористоводородной кислотой). Перемешивание продолжалось еще 30 мин. и реакционную смесь экстрагировали *n*-октаном (предварительно перегнанным на колонке). Исследование водного раствора (А) описано далее.

Органические вытяжки промывали водой, 10 % раствором NaOH, вновь водой, сушили сульфатом магния и перегоняли на колонке (эффективности 10 т. т.). Было выделено 4,90 г бензола с т. кип. 79,6—80,1°/746 мм,  $n_D^{20}$  1,5005

Найдено, %: С 92,14; 92,12; Н 7,71; 7,81  
С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 92,21; Н 7,74

В переходной фракции (0,95 г) т. кип. 80,1—123°,  $n_D^{20}$  1,4123, содержит еще 0,12 бензола (определено рефрактометрически, считая на бинарную смесь бензола и *n*-октана). Общий выход бензола 5,02 г (82,5 %).

Бензол идентифицировали по ультрафиолетовому спектру и нитрованием (смесью серной и азотной кислот) до нитробензола, который затем переводили в анилин восстановлением цинковой пылью в HCl. Полученный анилин был превращен в бензанилид, т. пл. 160—161°; по литературным данным т. пл. 162°; не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Водный раствор (А) подвергали перегонке с паром. В дистиллате содержалось 0,0390 моля муравьиной кислоты (определено титрованием аликвотной части перманганатом калия). Муравьиная кислота в части дистиллата идентифицирована переводом в *n*-бромфенацетилэфир, т. пл. 141—142°; по литературным данным т. пл. 142°, не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

При реакции выделилось 1000 мл газа (при 746 мм и 19,6°, над насыщенным раствором NaCl), содержащего 98,6 % CO и 1,4 % O<sub>2</sub>; последний, вероятно, за счет частичного разложения перекиси водорода.

Реакция перхлората тропилия с перекисью водорода. К 9,8 г (0,05 моля) перхлората тропилия прибавляли постепенно при охлаждении 8 мл 25 % перекиси водорода в 30 мл воды, реакционную смесь экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали 10 %-м раствором щелочи (обработку щелочных вытяжек см. ниже) и водой, сушили над сульфатом магния и перегоняли.

Было выделено 2,8 г (72 %) бензола с т. кип. 79,7—78,1°,  $n_D^{20}$  1,5005  $d_4^{20}$  0,8748.

Остаток от отгонки бензола растворяли в спирте и прибавлением спиртного раствора 2,4-динитрофенилгидразина осаждали 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида 0,11 г (1 %, считая на соль тропилия), т. пл. 237°; по литературным данным т. пл. 237°; не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Щелочные вытяжки были упарены до малого объема, подкислены и обработаны раствором йода в йодистом калии и содой. Выпал осадок трийодфенола 0,11 г (0,1 %), т. пл. 157—158°; по литературным данным 157°; не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

При реакции выделилось 820 мл CO (740,4 мм, 20,7°, над насыщенным раствором NaCl), т. е. 0,031 моля (62 %).

## Исследование кинетики реакции

Водные растворы эквимолекулярных количеств перекиси водорода и бромистого тропилия помещали в термостатируемую «утку» и интенсивно встряхивали (200—240 полных качаний в минуту). За скоростью реакции следили по объему выделившегося газа (CO). Предварительно было показано, что количество образовавшегося газа (при встряхивании) пропорционально количеству прореагировавших веществ. Константа скорости вычислялась по уравнению:

$$k = \frac{1}{t \cdot C} \left( \frac{V_t}{V_{\infty} - V_t} \right),$$

где  $t$  — время от начала реакции,  $v_{\infty}$  — количество газа, выделившееся после окончания реакции (определялось экспериментально в каждом опыте),  $V_t$  — количество газа, выделившееся за время  $t$ ,  $C_0$  — начальная концентрация реагирующих веществ.

Для определения  $k$  использовались значения  $v_t$  от начала реакции до 10—70%-го превращения. Значения кажущейся энергии активации и предэкспонента определялись в интервале температур 10—50° и вычислялись по методу наименьших квадратов.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
24 III 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Л. Посон, Химия тропонов и трополонов, ИЛ, 1956; Chem. Rev., **53**, 76 (1955).  
W. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., **79**, 352 (1957). <sup>2</sup> Д. Н. Курбанов, М. Е. Вольпин, З. П. Парнес, Хим. наука и промышленность, **3**, № 2, 55 (1958). <sup>3</sup> R. Criegee, Ann., **560**, 127 (1948). <sup>4</sup> W. Dilthey et al., Ber., **66**, 1627 (1933); **67**, 1958, 2004 (1934), **71**, 974 (1938); В. С. Абрамов, ДАН, **62**, 637 (1948).



А. В. ЗИМИН, С. В. ЧУРМАНТЕЕВ, А. В. ГУБАНОВА и А. Д. ВЕРИНА

# ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С, Н, F и Cl В ГАЛОИДИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ МЕТОДОМ МИКРОАНАЛИЗА

(Представлено академиком С. С. Медведевым)

Вопросу определения % содержания С, Н, F и Cl в галоидированных углеводородах путем сжигания вещества в токе кислорода посвящен ряд работ. Н. С. Николаев<sup>(1)</sup> определял одновременно три элемента (С, Н, F). Тестон и Мак Кенна<sup>(2)</sup> также определяли три элемента (С, F, Cl). Они считали, что одновременное определение четырех элементов практически невозможно. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман и К. И. Глазова<sup>(3)</sup> показали возможность определения четырех элементов, но методика определения

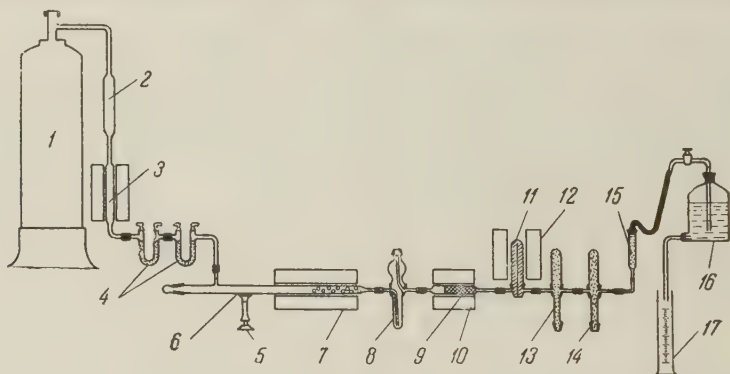


Рис. 1. 1 — баллон с кислородом; 2 — осушитель; 3 — печь для сжигания летучих углеводородов на платинированном асбесте при  $t^\circ = 485-500^\circ$ ; 4 — аппаратики для поглощения  $H_2O$  и  $CO_2$ ; 5 — газовая горелка для сжигания навески; 6 — кварцевая трубка  $d = 12$  мм,  $l = 650$  мм; 7 — печь при  $t^\circ = 1050-1150^\circ$ ,  $d = 15$  мм,  $l = 200-220$  мм; 8 — аппаратик с 98%  $H_2SO_4$  для поглощения  $H_2O$ ; 9 — аппаратик с металлическим Ag для поглощения Cl,  $d = 10-11$  мм,  $l = 110$  мм; 10 — печь при  $t^\circ = 400 \pm 3^\circ$ ,  $d = 15$  мм,  $l = 110$  мм; 11 — аппаратик с KF для поглощения  $SiF_4$ ,  $d = 10-11$  мм,  $l = 140$  мм; 12 — печь при  $t^\circ = 240 \pm 5^\circ$ ,  $d = 15$  мм,  $l = 100$  мм; 13 — аппаратик с ангидроном ( $Mg(ClO_4)_4$ ) для поглощения  $H_2O$ ; 14 — аппаратик с аскаритом для поглощения  $CO_2$ ; 15 — осушитель; 16 — аспиратор с  $H_2O$  (размеры аппаратиков 13, 14, 15, 16 взяты по М. О. Коршун<sup>(4)</sup>); 17 — мерный цилиндр для определения скорости потока кислорода по объему вытекаемой воды. Обычно скорость потока кислорода составляет 10 мл в минуту

фтора сложна, поэтому трудно получать воспроизводимые результаты. Предложенные методы раздельного определения элементов не имеют преимуществ, поскольку время, необходимое на определение четырех элементов, в сумме будет не меньше, чем при одновременном определении С, Н, F и Cl, тогда как количество вещества, потребное для анализа, в первом случае будет в четыре раза больше, чем в последнем.

В проведенной работе было установлено, что одновременное определение элементов, путем определения привеса в поглотительных аппаратах, практически возможно. Предлагаемый метод, разработанный на основе работ М. О. Коршун с соавторами<sup>(3, 4)</sup>, позволяет определять в жидких и твердых веществах содержание как С, F, Cl в галоидоуглеородах, так и H, F и Cl в галоидоуглеводородах.

Общая схема установки дана на рис. 1.

В опытах было установлено, что длина поглотительных аппаратов (11), температура печей и скорость подачи кислорода взаимосвязаны. Наиболее ограничивающими факторами были длина и вес поглотительных аппаратов, стабильность температуры печей (7, 10, 12), химическая чистота металлического Ag, KF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{O}_2$ , кварцевой трубки (6) и кварцевой ампулы и стаканчика для взятия навески. С целью поддержания постоянной температуры в печах (7, 10).

последние подключались к стабилизатору напряжения. Промеры температуры проводили точно калиброванной термопарой в момент нахождения аппаратов в печах.

KF готовили путем прокаливания  $\text{KHF}_2$  х.ч. при температуре  $450^\circ$  в течение нескольких часов, затем дробили и отбирали фракцию с зерном  $\phi = 1-2$  мм.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  х.ч. очищали двухкратной перегонкой с отбором средней фракции. Металлическое серебро было в виде сетки из тонкой проволоки, чистота которой была 99,99. Шлифы в аппаратах (8, 11) были поставлены на фторированную смазку, устойчивую к действию кислорода и азота при температурах выше  $100^\circ$ . Для полноты сжигания в кварцевую трубку (6) помещали рулончик гофрированной тонкой платиновой жести длиной 50—60 мм, а за платиной мелкокристаллический  $\text{SiO}_2$  для более полного перевода F и HF в  $\text{SiF}_4$ .

Следует отметить, что процесс сжигания навески существенно влияет на результаты анализа. Наиболее воспроизводимые результаты, когда навеску с помощью газовой горелки (5) сначала постепенно подвергают пилизу, затем постепенным прокаливанием паяльной горелкой сжигают углившийся остаток.

Для анализа жидких веществ с температурой кипения до  $\sim 180^\circ$  жидкости набирают в кварцевые ампулы и, не запаивая их кончика, взвешивают\*, после чего помещают в кварцевый стаканчик, как показано на рис. 2. Более высоко кипящие вещества помещаются непосредственно в кварцевый стаканчик (рис. 2, 2).

В некоторых случаях при холостом сжигании получается привес в аппарате (8) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  г, а в аппарате (11) с KF убыль до  $10-12 \cdot 10^{-5}$  г с соответствующим привесом в аппарате (13) с  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , поэтому при определении процентного содержания элементов в расчетах не следует делать поправки.

Определение процентного содержания элементов состоит из следующих операций: 1) 20—30 мин. прогрев аппаратов; 2) 30 мин. — холостое сжигание; 3) 30—45 мин. — охлаждение аппаратов; 4) 10—15 мин. — взвешивание; 5) 20—30 мин. — нагрев аппаратов, 6) 5—8 мин. — пропускание кислорода кварцевой трубки (6) аппаратов (8, 9, 11) после помещения навески для сжигания в кварцевую трубку. Затем присоединение аппаратов (13, 14); 7) 45—50 мин. — сжигание навески; 8) 30—40 мин. — продувание  $\text{O}_2$ ; 9) 30—40 мин. — охлаждение; 10) 10—15 мин. — взвешивание.

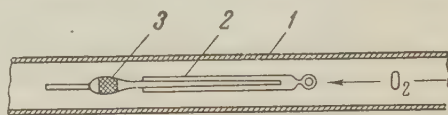


Рис. 2. 1 — кварцевая трубка (6); 2 — кварцевый стаканчик; 3 — кварцевая ампула с навеской

\* Установлено, что при малых отверстиях капилляра в ампулах потеря в весе за 10—15 мин. практически не наблюдается даже для жидкостей, кипящих при  $50^\circ$ .

В целях более точного определения привеса все поглотительные аппараты тарируются, благодаря чему привес определяли только с помощью оптической шкалы и рейтера. Брутто поглотительных аппаратов не превышало 12—14 г. Результаты анализов некоторых веществ приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Определение содержания С, Н, F и Cl в галоидоуглеводородах

Анализируемые вещества	Навески, г	Содержание, %								Всего % от навески	Валовая формула и процентному соотношению элементов
		С		Н		F		Cl			
		най-дено	вычислено	най-дено	вычислено	най-дено	вычислено	най-дено	вычислено		
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0,00711	12,89	12,80	0	0	30,12	30,40	56,54	56,80	99,55	C <sub>2</sub> F <sub>2,95</sub> Cl <sub>2,97</sub>
	0,00621	13,04				30,24		56,52		99,80	C <sub>2</sub> F <sub>2,93</sub> Cl <sub>2,93</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	0,00665	41,83		2,20		24,40		31,27		99,70	C <sub>6</sub> H <sub>5,05</sub> F <sub>2,96</sub> Cl <sub>1,97</sub>
	0,00563	41,90	41,92	2,17	2,18	24,79	24,90	30,90	31,00	99,76	C <sub>6</sub> H <sub>5,05</sub> F <sub>2,96</sub> Cl <sub>1,97</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub>	0,00553	69,78		5,18		24,58		0	0	99,54	C <sub>6</sub> H <sub>5,05</sub> F <sub>2,96</sub>
	0,00688	69,77	70,13	5,19	5,20	24,31	24,68			99,27	C <sub>6</sub> H <sub>5,05</sub> F <sub>2,96</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>4</sub> Cl	0,00660	45,25		2,37		35,09		16,82		99,53	C <sub>6</sub> H <sub>5,05</sub> F <sub>3,92</sub> Cl <sub>1,97</sub>
	0,00808	45,43	45,18	2,37	2,35	35,27	35,76	16,96	16,71	99,83	C <sub>6</sub> H <sub>5,05</sub> F <sub>3,94</sub> Cl <sub>1,97</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>4</sub> O	0,00635	50,03		2,10		39,36		0	0	91,49	C <sub>6</sub> H <sub>4,05</sub> F <sub>3,94</sub> O <sub>1,00</sub>
	0,00597	50,02	50,00	2,08	2,08	38,92	39,58	0	0	91,02	C <sub>6</sub> H <sub>4,05</sub> F <sub>3,96</sub> O <sub>1,00</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>4</sub> ClO	0,00615	42,35		1,30		33,03		15,61		92,29	C <sub>6</sub> H <sub>3,95</sub> F <sub>3,96</sub> Cl <sub>1,97</sub> O <sub>1,00</sub>
	0,00625	42,33	42,38	1,32	1,32	33,32	33,55	15,68	15,67	92,65	C <sub>6</sub> H <sub>3,95</sub> F <sub>3,96</sub> Cl <sub>1,97</sub> O <sub>1,00</sub>

\* Содержание кислорода по разности.

Как видно из табл. 1, предлагаемый метод пригоден для всех веществ кипящих выше  $47^\circ$ . Следует также отметить, что данный метод позволяет без изменения схемы установки рис. 1 определять в навеске процентное содержание элементов (Н, F и Cl) в различных сочетаниях с атомами углерода. Поэтому, этот метод можно применять и для анализа газообразных веществ при условии сохранения скорости подачи газов равной скорости при сжигании жидких и твердых веществ, т. е. навеска в  $5 \cdot 10^{-3}$  г должна равномерно подаваться на сжигание в течение 40—50 минут.

Считаем своим долгом выразить глубокую признательность члену-корреспонденту АН СССР проф. К. А. Кочешкову и Е. М. Панову за внимание и помощь оказанные при выполнении данной работы.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
18 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 309 (1945). <sup>2</sup> R. O'D. Testo, F. E. McKenna, Anal. Chem., **19**, 193 (1947). <sup>3</sup> Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, К. И. Глазова, ДАН, **111**, 1255 (1956). <sup>4</sup> М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, М., 1949.



Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. И. РОЗЕНГАРТ и З. Ф. КУЗНЕЦОВА

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Известно, что введение небольших количеств калия и цезия в состав алюмохромовых катализаторов повышает выход целевых продуктов в реакциях ароматизации парафиновых углеводородов <sup>(1)</sup>. Однако в литературе отсутствуют надежные сведения о влиянии других щелочных элементов на каталитические свойства алюмохромовых катализаторов. Этому вопросу и посвящена настоящая статья. В ней изложены результаты исследования влияния добавок эквивалентных количеств лития, натрия, калия, рубидия и цезия на активность двух препаратов (А и Б) алюмохромовых катализаторов в реакциях дегидроциклизации *n*-гептана и дегидрогенизации циклогексана при 520°.

Оказалось, что введение лития в приготовленные нами алюмохромовые катализаторы практически не оказывает никакого действия на выход ароматики из гептана. Введение натрия в катализатор А и катализатор Б повысило выход ароматики на 8 %. Промотирующее действие щелочных элементов возрастало дальше к калию (увеличение выхода ароматики на 13 и 11 %), достигло максимума для рубидия (21 и 15 %) и для цезия составило 19 и 13 %. Промотирующее действие щелочных элементов наблюдалось также при дегидрогенизации циклогексана на этих же образцах катализаторов. Поскольку испытанные катализаторы не уменьшали своей активности в течение 4 час. работы как с гептаном, так и с циклогексаном (см. также нашу предыдущую статью <sup>(2)</sup>), то следует считать, что выходы ароматики на разных образцах отражают изменение их активности при введении добавок, а не вызваны изменением стабильности со временем в процессе опыта.

Следует отметить, что имеется большое сходство между влиянием различных щелочных элементов в реакции дегидроциклизации гептана на алюмохромовых катализаторах и влиянием этих же добавок на дегидрирование бутена на железомagneвном катализаторе <sup>(3)</sup>. Возможно, что это сходство объясняется наличием об. ей стадии в реакциях дегидроциклизации и дегидрирования углеводородов. Такой стадией может быть диссоциативная адсорбция на катализаторе молекулы парафина или предельной части молекулы олефина, т. е. активированная адсорбция при одновременной деформации или диссоциации углерод-водородных связей именно тех атомов молекулы углеводорода, которые участвуют в реакции.

При введении щелочных элементов в алюмохромовый катализатор повышается выход катализата, т. е. уменьшается крекинг углеводородов. Это заставляет предположить, что в алюмохромовом катализаторе имеются активные центры, катализирующие реакции крекинга и полимеризации непредельных углеводородов, которые протекают через образование карбоний-иона подобно тому, как это имеет место в классическом случае алюмосиликатного катализатора. Такое действие добавок щелочных элементов, по-видимому, должно уменьшить отложение «кокса» на катализаторе, а

следовательно, повысить стабильность катализатора (4). Поскольку щелочные элементы являются катализаторами окисления угля (5) и «кокса» парами воды (3), можно ожидать, что введение щелочных элементов будет снижать температуру регенерации катализаторов, тем самым увеличивая их устойчивость, т. е. удлиняя срок службы. С другой стороны, присутствие щелочных элементов уменьшает термическую стабильность алюмохромовых катализаторов (4). Таким образом, щелочные элементы оказывают, по-видимому, комбинированное действие на катализатор в процессе ароматизации углеводородов, роль отдельных сторон которого еще не достаточно выяснена

### Экспериментальная часть

Методика проведения опытов и аппаратура в настоящем исследовании были те же, что и в предыдущей нашей работе (2). Углеводороды имели следующие константы:

	Т. кип., °C при 760 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Т. пл., °C
Циклогексан	80,7	1,4260	—	+6,3
<i>n</i> -Гептан	98,4	1,3878	0,6834	—

Катализаторы А и Б, служившие основой для нанесения промоторов, имели одинаковый состав (15 мол. % окиси хрома и 85 мол. % окиси алюминия), но несколько отличались способом приготовления. Каждый из препаратов катализаторов А и Б разделялся на порции равного веса, которые пропитывались в одинаковых условиях растворами нитратов соответствующих элементов, взятых в таких количествах, чтобы состав промотированного катализатора был следующим: 2,6 мол. % окиси щелочного элемента, 14,6 мол. % окиси хрома, 82,8 мол. % окиси алюминия. Образцы катализаторов сушились, прогревались до достижения температуры опыта в токе воздуха и активировались пропуском при температуре опыта углеводородов в течение 2 или 4 час. с последующей регенерацией. В жидких продуктах реакции определяли содержание ароматических и непредельных углеводородов методами, описанными ранее (2).

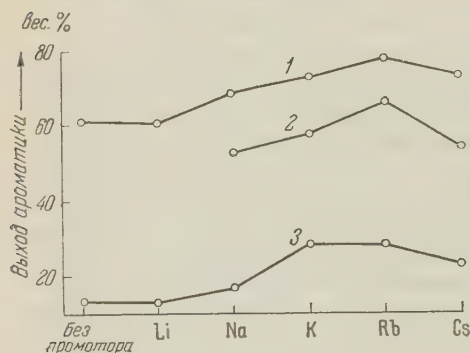


Рис. 1. Выходы ароматики из гептана на алюмохромовых катализаторах с добавками щелочных элементов. Объемная скорость 0,35 час<sup>-1</sup>; продолжительность опытов 4 часа. 1 — катализатор Б; температура опытов 530°; 2 — катализатор А; температура опытов 520°; 3 — выход дивинила из бутенов на железомagneиовом катализаторе (3)

Ароматизация гептана. Нами были проведены две серии опытов по ароматизации *n*-гептана: одна — с катализатором А, другая — с катализатором Б. Первая серия опытов с катализатором А была проведена параллельно с опытами по дегидрированию циклогексана в блочной печи, рассчитанной на одновременную работу с двумя каталитическими трубками. Такой порядок проведения опытов давал уверенность, что наблюдавшееся различие в действии группы щелочных элементов в обеих реакциях не вызвано различием температур. Эти опыты — продолжительностью 4 часа, с катализатором А — проведены при 520° с объемной скоростью 0,35 час<sup>-1</sup>; каждый образец содержал 20 мл катализатора А. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Введение натрия в катализатор А увеличило выход ароматики с 44 вес. % (непромоторированный образец) до 52%, введение калия — до 57%, рубидия — до 65%, цезия — 53%

Вторая серия опытов проводилась при 530° и объемной скорости 0,35 час<sup>-1</sup> на образцах, приготовленных на основе катализатора Б (20 мл) после то

Таблица 1

Ароматизация гептана с алюмохромовыми катализаторами. Температура опытов: катализатор А 520°, катализатор В 530°; объемная скорость 0,35 час.<sup>-1</sup>

№№ опытов	Катали- затор	Промотор	$n_D^{20}$	Бромное число ката- лизата	Выход, вес. %		
					катализа- та	ароматики	непредельных
1	А	Без промотора	1,4540	14,7	65	44	9,0
2		Na	1,4562	13,6	75	52	8,3
3		K	1,4580	13,8	80	57	8,5
4		Rb	1,4856	—	70	65	—
5		Cs	1,4545	10,4	77	53	6,4
6	Б	Без промотора	1,4660	15,76	84	59	9,7
7		То же	1,4610	15,34	84	62	9,4
8		То же	1,4590	15,76	85	61	9,7
9		Li	1,4589	16,40	83	60	10,1
10		Na	1,4665	2,00	89	70	1,2
11		Na	1,4667	1,20	89	69	0,7
12		K	1,4728	7,85	87	72	4,8
13		Rb	1,4780	5,90	89	78	3,6
14		Rb	1,4760	5,44	87	74	9,9
15		Cs	1,4720	6,05	90	74	3,3
16		Cs	1,4720	5,75	90	74	3,1

как на них были проведены опыты с циклогексаном. Выход ароматики на катализаторе Б (см. табл. 1, рис. 1) составил 61 вес. %.

При введении лития выход ароматики не изменился (60%), добавка натрия повысила выход до 69%, калия — 72 %, рубидия — в среднем до 76 %, цезия — до 74 %.

На рис. 1 представлена также зависимость между выходом дивинила из бутена на железомagneиовом катализаторе, содержащем медь, и взятым для промотирования щелочным элементом (3). Из сравнения хода линий на рис. 1 видно большое сходство этой зависимости в реакции дегидроциклизации гептана и дегидрогенизации бутена.

Ароматизация циклогексана. С циклогексаном также было проведено две серии опытов. Первая серия была проведена при 520° и объемной скорости 0,8 час.<sup>-1</sup> с образцами, приготовленными нанесением солей на катализатор А (10 мл для каждого образца). С образцами без промотора или содержащими калий или натрия было проведено по два опыта, один — непосредственно после другого без регенерации. Выходы ароматики в этих опытах (см. табл. 2, рис. 2) практически одинаковы, что указывает на отсутствие явления отравления катализатора. Для непромотированного образца катализатора А выход ароматики составил 30 вес. %, а для промотированных образцов в среднем 35%; экспериментальный разброс величин не превышал  $\pm 2\%$ . Проводя вторую серию опытов с циклогексаном на катализаторе Б, мы решили получить больший выход ароматики. С этой целью опыты проводились при объемной скорости 0,35 час.<sup>-1</sup> (20 мл катализатора) и температуре 520°. Выход ароматики на непромотированном образце катализатора Б равнялся 70 вес. %, а на промотированных — в среднем 75% (см. табл. 2, рис. 2). Расхождение между данными этой серии опытов соста-

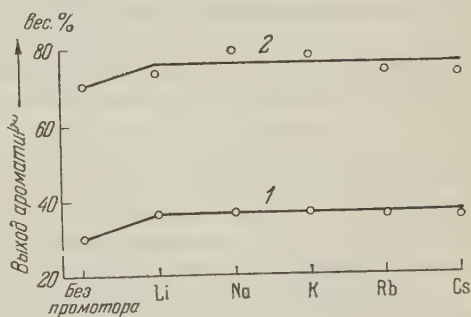


Рис. 2. Выходы ароматики из циклогексана на алюмохромовых катализаторах с добавками щелочных элементов. Температура опытов 520°, продолжительность 4 часа; 1 — средний выход ароматики на образцах, приготовленных из катализатора А; объемная скорость 0,8 час.<sup>-1</sup>; 2 — средний выход ароматики на образцах, приготовленных из катализатора Б; объемная скорость 0,35 час.<sup>-1</sup>



Ароматизация циклогексана, температура опытов 520°; продолжительность опытов 4 часа

№№ опытов	Промотор	$n_D^{20}$ катализата	Бромное число катализата	Выход, вес. %		
				катализата	ароматики	непредельных

#### На алюмохромовом катализаторе А<sup>1</sup>

1	Без промотора	1,4472	4,5	85	30	2,3
2 <sup>2</sup>	То же	1,4450	5,1	84	26	2,6
3	Li	1,4500	—	92	36	—
4	Na	1,4500	4,0	85	33	2,0
5 <sup>2</sup>	Na	1,4542	3,0	87	39	1,5
6	K	1,4511	3,7	89	36	1,9
7 <sup>3</sup>	K	1,4528	2,9	86	37	1,5
8	K	1,4519	2,1	85	36	1,1
9 <sup>3</sup>	K	1,4540	2,3	88	39	1,2
10	Rb	1,4580	—	71	35	—
11	Rb	1,4510	1,6	87	35	0,8
12	Cs	1,4488	2,7	90	33	1,4

#### На алюмохромовом катализаторе Б<sup>2</sup>

1	Без промотора	1,4812	4,12	88	69	2,1
2 <sup>3</sup>	То же	1,4800	5,63	91	71	2,9
3	Li	1,4823	2,99	93	73	1,5
4	Li	1,4807	3,20	97	75	1,6
5	Na	1,4868	1,87	93	80	0,96
6	K	1,4869	1,20	92	79	0,6
7	Rb	1,4835	2,75	89	73	1,2
8	Rb	1,4855	2,30	89	74	1,1
9	Cs	1,4812	2,70	91	71	1,3
10	Cs	1,4845	2,45	91	75	1,2

<sup>1</sup> Объемная скорость 0,8 час<sup>-1</sup>. <sup>2</sup> Опыт проведен после предыдущего без регенерации. <sup>3</sup> Опыт проведен в течение 3 час. после предыдущего без регенерации. <sup>4</sup> Объемная скорость 0,35 час<sup>-1</sup>. <sup>5</sup> Свежая порция катализатора.

вило  $\pm 3,5\%$ . Таким образом, увеличение выхода ароматики на промотированных образцах, по сравнению с непромотированными, достигало с катализаторами А и Б в среднем 5%.

Следует отметить, что выходы непредельных углеводородов в опытах с промотированными образцами катализаторов меньше, чем с непромотированными (см. табл. 1, 2) как для гептана, так и для циклогексана. Между тем, при дегидрировании таких углеводородов, которые по своему строению не способны к реакции дегидроциклизации, щелочные элементы, за исключением лития, являются промоторами (<sup>1,3,4</sup>). По-видимому, это различие объясняется тем, что образующиеся из гептана и циклогексана непредельные углеводороды сами превращаются в ароматику с еще большей скоростью. Возможно, что здесь проявляется также влияние образующихся при ароматизации водорода и ароматики на термодинамическое равновесие систем гептан — гептен (<sup>6</sup>) и циклогексан — циклогексен. Следует предположить, что и в реакциях дегидрирования парафинов, содержащих не более пяти атомов углерода в наиболее длинной цепи, на алюмохромовом катализаторе щелочные элементы окажутся промоторами реакции дегидрогенизации.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
13 IV 1959

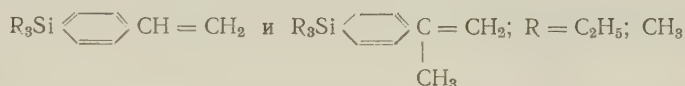
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Catalysis, edit. by P. H. Emmett, N. Y., 1955, 3, 460; 4, 550; R. C. Archibald, B. S. Greensfelder, Ind. and Eng. Chem., 37, 356 (1945). <sup>2</sup> М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, 119, 716 (1958). <sup>3</sup> К. К. Кearsby, Ind. and Eng. Chem., 42, 295 (1950). <sup>4</sup> Г. Д. Любарский, Усп. хим., 27, 316 (1958). <sup>5</sup> H. Sato, H. Akamatu, Fuel, 33, 195 (1954). <sup>6</sup> И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1959).

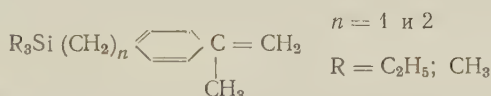
чен-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА, А. А. САХАРОВА,  
член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**  
**ПРОИЗВОДНЫЕ  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА**

Ранее <sup>(1)</sup> нами исследовалась способность к полимеризации винилароматических кремнийорганических соединений, содержащих кремний у углевода бензольного ядра:



были получены стекловидные полимеры и определены их свойства. В настоящем сообщении описывается полимеризация винилароматических соединений, производных  $\alpha$ -метилстирола, содержащих кремний, связанный с бензольным ядром через метиленовые группы:



Полимеризация проводилась под давлением 6000 атм. в присутствии инициаторов радикального типа: динитрила азоизомасляной кислоты (АДН) и перекиси третичного бутила (ПТБ). При сравнении результатов полимеризации, проведенной с АДН и ПТБ, оказывается, что в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при концентрации 0,3 мол. % температуре 80° полимер образуется с большей скоростью, чем в слу-

Таблица 1

Полимеризация  $\alpha$ -метилстирола и его производных под давлением 6000 атм в течение 6 часов

№ опыта	Мономер	Условия полимеризации			Выход полимера, % к мономеру	[ $\eta$ ] <sub>100</sub> мл/г
		инициатор	концентрация иниц., мол. %	т-ра, °С		
1	$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	АДН	0,3	80	82,0	1,43
2	$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	ПТБ	1,0	130	68,0	0,52
3	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4C(CH_3)=CH_2$	АДН	0,3	80	64,0	0,92
4*	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4C(CH_3)=CH_2$	ПТБ	1,0	120	49,4	0,46
5	$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_4C(CH_3)=CH_2$	АДН	0,3	80	42,9	0,76
6	$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_4C(CH_3)=CH_2$	ПТБ	1,0	130	14,6	0,30
7	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_4C(CH_3)=CH_2$	АДН	0,3	80	31,9	0,72
8	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_4C(CH_3)=CH_2$	ПТБ	1,0	130	17,6	0,26
9	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4C(CH_3)=CH_2$	ПТБ	1,0	130	20,0	0,41

\* Опыт проводился ранее (1).

чае применения перекиси третичного бутила с концентрацией 1 мол.% при 130°. Соответственно в первом случае получаются полимеры с большим молекулярным весом (см. табл. 1). Сопоставление величин характеристической вязкости полимеров  $\alpha$ -метилстирола и кремнийзамещен-

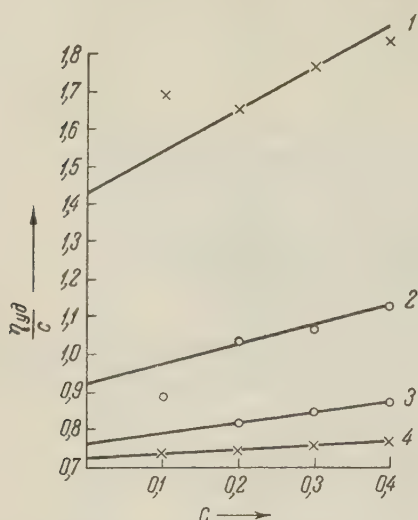


Рис. 1. Характеристическая вязкость полимеров, полученных в присутствии АДН: 1 — полимер  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 2 — полимер  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 3 — полимер  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 4 — полимер  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

$\alpha$ -метилстиролов показывает, что вязкость уменьшается при переходе от полимера  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2$  к полимеру  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CH}_2$  и далее

к полимерам  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CH}_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CH}_2$

В таком же порядке изменяются термомеханические свойства полимеров (см. рис. 2).

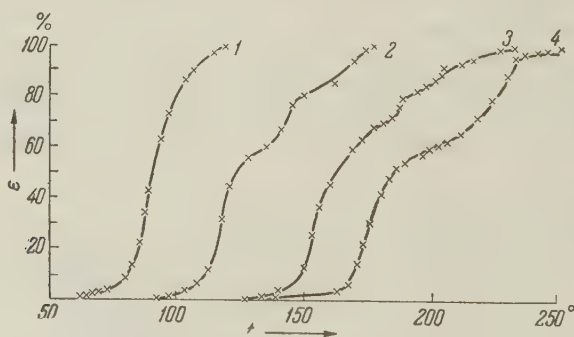


Рис. 2. Зависимость деформации от температуры для образцов полимеров, полученных в присутствии АДН: 1 — полимер  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 2 — полимер  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 3 — полимер  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 4 — полимер  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

### Экспериментальная часть

Мономеры синтезированы разработанным нами способом (2). Исследование полимеризации проводилось в описанных ранее стандартных условиях (1). Количество загружавшегося в каждую ампулу мономера составляло около 2 мл. Продукты полимеризации очищались переосаждением из бензола в метиловый спирт и сушились до постоянного веса при 50° в вакууме



Полимеры, полученные в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, представляют собой после переосаждения бесцветные волокнистые продукты, тогда как полимеры, полученные с перекисью третичного бутила, имеют вид порошков. Все полимеры по элементарному составу отвечают формуле мономера;

Результаты опытов под давлением представлены в табл. 1. В опытах без применения давления образования полимера не наблюдалось. Относительная вязкость полимеров измерялась с помощью вискозиметра Оствальда при 20° в толуоле. Из полученных данных графически находилась характеристическая вязкость (рис. 1). Термомеханические кривые определены способом (1) и представлены на рис. 2.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
5 IV 1959

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, ДАН, **119**, 282 (1958). <sup>2</sup> А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, Изв. АН СССР, ОХН (1959).

Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ, Т. И. ЧЕРНЫШЕВА  
и Л. И. КАРТАШЕВА

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ К ОЛЕФИНАМ

До настоящего времени в литературе отсутствовали сообщения о возможности присоединения триалкоксисиланов к олефинам. В 1948 г. Пиетруза, Зоммер и Уитмор <sup>(1)</sup> сообщили, что триэтоксисилан не присоединяется к октену-1 при инициировании реакции перекисью ацетила и ультрафиолетовым облучением. Единственное указание на возможность присоединения триэтоксисилана к олефинам имеется в патенте Вагнера <sup>(2)</sup>.

Таблица 1

Соединение	Т-ра кип.		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	°C	мм рт. ст.		
HSi (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	135	755	1,3788	
HSi (изо-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	104	4	1,4025	0,8565
HSi (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	105	2	1,4100	0,8881
HSi (втор.-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	70	2	1,4030	0,8668
HSi (изо-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	103	3	1,4025	0,8661
HSi (трет.-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	186	755	1,3969	0,8547

На примерах взаимодействия триэтоксисилана, триизопропоксисилана, трибутоксисилана, три(втор.-бутокси)силана и три(трет.-бутокси)силана с ноненом-1 и деценом-1 в присутствии платинохлористоводородной кислоты и платинированного угля нами показана возможность присоединения триалкоксисиланов к олефинам. Физико-химические свойства исходных триалкоксисиланов приведены в табл. 1.

Таблица 2

Соединения	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Т-ра кип		Выход %
			найд.	вычис.	°C	мм рт. ст.	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Si (трет.-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4200	0,8650	105,50	106,64	138—140	2	18,2
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Si (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4280	0,8747	106,10	106,64	155—158	2	21,1
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,4182	0,8827	82,87	83,49	130—133	2	41,4
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Si (изо-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,4180	0,8589	97,57	97,38	128—132	2	64,9
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Si (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4298	0,8715	111,01	111,27	164—166	2	43,1
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Si (втор.-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4270	0,8714	111,00	111,27	160—164	2	37,8
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Si (трет.-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4232	0,8622	110,70	111,27	150—155	2	12,5
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Si (изо-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4260	0,8700	110,40	111,27	175—176	4	78,4
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Si (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4315	0,8710	115,30	115,90	167—170	2	65,2
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Si (трет.-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4260	0,8589	115,90	115,90	160—161	2	20,5

Присоединение триалкоксисиланов к олефинам в присутствии платинохлороводородной кислоты проходило с 30—40 % выходами. Присоединение три(трет.-бутокси)силана, вследствие пространственных трудностей, шло с более низкими выходами (12%). Физико-химические свойства полученных алкилтриалкоксисиланов приведены в табл. 2.

Цетилтрибутоксисилан и нонилтриизопропоксисилан были получены также встречным синтезом — взаимодействием нонилтрихлорсилана и дитрихлорсилана с соответствующими спиртами:



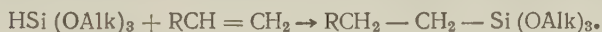
Как видно из данных табл. 3, физико-химические свойства алкилтриалкоксисиланов, полученных присоединением триалкоксисиланов к олефинам

Таблица 3

Продукт, полученный реакцией присоединения				Формула	Продукт, полученный взаимодействием алкилтрихлорсилана со спиртом			
$n_D^{20}$	Т-ра кип.				Т-ра кип.		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	°C	мм рт. ст.	мм рт. ст.		°C	мм рт. ст.		
1,4180	128—132	2		$C_9H_{19}Si$ (изо- $OC_3H_7$ ) <sub>3</sub>	131—133	2	1,4182	0,8591
1,4315	167—171	2		$C_{10}H_{21}Si$ ( $OC_4H_9$ ) <sub>3</sub>	172—173	2	1,4320	0,8711

взаимодействием алкилтрихлорсиланов со спиртами, идентичны. По относительным интенсивностям и числу линий спектры комбинационного рассеяния, снятые для нонилтриизопропоксисилана, полученного обоими способами, также идентичны.

Сравнение физико-химических свойств и спектров для алкилтриалкоксисиланов, полученных присоединением и встречным синтезом, дает основание считать, что присоединение идет вопреки правилу Марковникова:



### Экспериментальная часть

а) Присоединение триалкоксисиланов к олефинам в присутствии платинохлороводородной кислоты. Присоединение триалкоксисиланов к олефинам проводилось в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. В колбу загружали олефин и раствор платинохлороводородной кислоты в абсолютном изопропиловом спирте. Смесь нагревали до 60°, затем из капельной воронки по каплям прибавляли триалкоксисилан, с такой скоростью, чтобы температура в колбе не превышала 100—110°. Затем реакционную смесь нагревали в течение 2—3 час. при 100° и подвергали фракционированию.

Триалкоксисиланы получали взаимодействием трихлорсилана с соответствующими спиртами в растворе толуола в присутствии пиридина. Нонен-1, нонен-1 и децен-1 получали пиролизом соответствующих ацетатов при 450—500°, по своим свойствам они соответствовали литературным дан-

Нонилтриэтоксисилан. Из 24,6 г (0,15 молей) триэтоксисилана, 18,9 г (0,15 молей) нонена-1 и 1 мл раствора платинохлороводородной кислоты было получено 18 г (выход 41,4%) нонилтриэтоксисилана; кип. 130—133° при 2 мм.

Найдено %: С 62,31; 62,16; Н 11,90; 11,85  
 $C_{15}H_{34}SiO_3$ . Вычислено %: С 62,03; Н 11,80



Нонилтри(изопропокси)силан. Из 30,9 г (0,15 моля) т (изопропокси)силана, 18,9 г (0,15 молей) нонена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 32,3 (выход 64,9%) нонилтри(изопропокси)силана; т. кип. 128—132° при 2 мм.

Найдено %: С 65,23; 65,16; Н 12,23; 12,16  
 $C_{18}H_{40}SiO_3$ . Вычислено %: С 65,02; Н 12,11

Спектр комбинационного рассеяния содержал следующие частоты: 432, 454(1), 624(0), 635(1), 663(3), 871(4—5), 888(3), 894(3), 935(2), 1009(0), 1018, 1029(1), 1039(1), 1080(1), 1131(1), 1176(2), 1205(1), 1214(0), 1226(0), 1308, 1333(2), 1356(3), 1387(0), 1412(0), 1450(110).

Нонилтрибутоксисилан. Из 37,2 г (0,15 молей) трибутоксисилана, 18,9 г (0,15 молей) нонена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 24,2 г (выход 43,1%) нонилтрибутоксисилана; т. кип. 164—166° при 2 мм.

Найдено %: С 67,42; 67,31; Н 12,42; 12,44  
 $C_{21}H_{46}SiO_3$ . Вычислено %: С 67,33; Н 12,51

Нонилтри(втор.-бутокси)силан. Из 37,2 г (0,15 молей) три(втор.-бутокси)силана, 18,9 г (0,15 молей) нонена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 21,2 г (выход 37,8%) нонилтри(втор.-бутокси)силана; т. кип. 160—164 при 2 мм.

Найдено %: С 67,01; 66,92; Н 12,23; 12,31  
 $C_{21}H_{46}SiO_3$ . Вычислено %: С 67,33; Н 12,51

Нонилтри(изобутокси)силан. Из 37,2 (0,15 молей) т изобутоксисилана, 18,9 г (0,15 молей) нонена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 44 г (выход 78,4%) нонилтриизобутоксисилана; т. кип. 175—176° при 4 мм.

Найдено %: С 67,51; 67,41; Н 12,36; 12,39  
 $C_{21}H_{46}SiO_3$ . Вычислено %: С 67,33; Н 12,51

Нонилтри(трет.-бутокси)силан. Из 37,2 г (0,15 молей) три(трет.-бутокси)силана, 18,9 г (0,15 молей) нонена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 7 г (выход 12,5%) нонилтри(трет.-бутокси)силана; т. кип. 150—155° при 2 мм

Найдено %: С 67,33; 67,39; Н 12,30; 12,38  
 $C_{21}H_{46}SiO_3$ . Вычислено %: С 67,33; Н 12,51

Децилтрибутоксисилан. Из 25 г (0,1 моля) трибутоксисилана и 15 г (0,1 моля) децена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 23 г (выход 61,5%) децилтрибутоксисилана; т. кип. при 167—171° при 2 мм.

Найдено % С 68,07; 67,94; Н 12,39; 12,43  
 $C_{22}H_{48}SiO_3$ . Вычислено % С 68,01; Н 12,45

Децилтри(трет.-бутокси)силан. Из 25 г (0,1 моля) т (трет.-бутокси)силана 28 г (0,2 моля) децена-1 и 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты было получено 24 г (выход 65%) децилтри(трет.-бутокси)силана; т. кип. 160—162° при 2 мм.

Найдено %: С 68,00; 68,02; Н 12,54; 12,40  
 $C_{22}H_{48}SiO_3$ . Вычислено %: С 68,01; Н 12,45

б) Присоединение триалкоксисиланов к олефинам в присутствии платинированного угля. Присоединение трибутоксисиланов к олефинам в присутствии платинированного угля производилось в запаянных стеклянных ампулах, которые помещались в печь типа Карруиса и нагревались до 200° в течение 20 час.

О к т и л т р и б у т о к с и с и л а н. Из 25 г (0,1 моля) трибутоксисилана и 22 г (0,2 моля) октена-1 в присутствии 0,1 г платинированного угля было получено 7,6 г (выход 21,1%) октилтрибутоксисилана. Т. кип. 160— при 2 мм.

Найдено %: С 66,47; 67,32; Н 12,40; 12,46  
 $C_{20}H_{44}SiO_3$ . Вычислено %: С 66,60; Н 12,30

О к т и л т р и (т р е т . - б у т о к с и) с и л а н. Из 12,5 г три(трет.-бут.)силана 11,2 г (0,1 моля) октен-1 в присутствии 0,1 г платинированного угля было получено 3,3 г (выход 18,2%) октилтри(трет.-бутоксисилана; т. кип. 138—140° при 2 мм.

Найдено %: С 65,92; 65,95; Н 12,36; 12,30  
 $C_{20}H_{44}SiO_3$ . Вычислено %: С 65,60; Н 12,30

Д е ц и л т р и б у т о к с и с и л а н. Из 25 г (0,1 моля) трибутоксисилана, 28 г (0,2 моля) децена-1 в присутствии 0,1 г платинированного угля было получено 25 г (выход 65,2%) децилтрибутоксисилана, т. кип. 167— при 2 мм.

Найдено %: С 67,87; 67,85; Н 12,45; 12,51  
 $C_{22}H_{48}SiO_3$ . Вычислено %: С 68,01; Н 12,45

Д е ц и л т р и (т р е т . - б у т о к с и) с и л а н. Из 25 г (0,1 моля) трибутоксисилана, 28 г (0,2 моля) децена-1, в присутствии 0,1 г платинированного угля было получено 7 г (выход 18%) децилтри(трет.-бутоксисилана; т. кип. 160—164° при 2 мм.

Найдено %: С 68,09; 67,94; Н 12,43; 12,54  
 $C_{22}H_{48}SiO_3$ . Вычислено %: С 68,01; Н 12,45

в) Получение алкилтриалкоксисиланов взаимодействием алкилтрихлорсиланов со спиртами. Н о н и л т р и (и з о п р о п о к с и) с и л а н. К смеси 150 мл тулуола, 1 г пиридина и 92 г (0,51 молей) абсолютного изопропилового спирта при перемешивании прибавляли 47 г (0,17 молей) нонилтрихлорсилана. Осадок фильтровывали. Фракционированием жидкого продукта было получено 1,5 г (выход 56,2%), нонилтри(изопропокси)силана. Т. кип. 131—133° при 2 мм.

Найдено %: С 65,20; 65,11; Н 12,09; 12,34  
 $C_{18}H_{40}SiO_3$ . Вычислено %: С 65,02; Н 12,11

Спектр комбинационного рассеяния содержал следующие частоты:  $cm^{-1}$ ; 432(1); 454(1); 624(0); 635(1); 663(3); 871(4—5); 883(3); 894(3); 935(2); 1009(0); 1018(0); 1029(1); 1039(1); 1080(1); 1131(1); 1176(2); 1205(1); 1241(0); 1226(0); 1308(3); 1333(2); 1356(3); 1387(0); 1412(0); 1450 и (10).

Д е ц и л т р и б у т о к с и с и л а н. К 100 мл толуола, 48 г пиридина, 92 г (0,45 молей) абсолютного бутилового спирта при перемешивании прибавляли 42 г (0,15 молей) децилтрихлорсилана\*. Осадок фильтровывали. Фракционированием было получено 39 г (выход 66,2%) децилтрибутоксисилана. Т. кип. 172—173 при 2 мм.

Найдено %: С 67,94; 67,99; Н 12,31; 12,28  
 $C_{22}H_{48}SiO_3$ . Вычислено %: С 68,01; Н 12,45

Институт нефтехимического синтеза  
Академии наук СССР

Поступило  
3 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Pietrusza, L. Sommer, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 484 (1948). <sup>2</sup> G. Wagner, Ам. пат., 2 637 737; Chem. Abstr. 8254 (1954). <sup>3</sup> А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, ДАН, 115, 326 (1957).

\* Нонилтрихлорсилан и децилтрихлорсилан получались присоединениями трихлорсилана к нонену-1 и децену-1 соответственно, в присутствии перекиси бензоила (<sup>3</sup>).

С. Р. СЕРГИЕНКО, Л. Н. КВИТКОВСКИЙ и Ал. А. ПЕТРОВ

# ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СМЕШАННОГО СТРОЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 13 I 1959)

Вязкость углеводородов является одним из основных свойств, непосредственно связанных с их химическим строением. Изменение вязкости с температурой является одной из важнейших характеристик эксплуатационных качеств смазочных масел. Как показали исследования последних лет, углеводороды, входящие в состав масляных фракций нефти, имеют смешанное (гибридное) строение. Поэтому весьма существенно проследить зависимость вязкости от строения молекулы углеводородов такого смешанного типа, в особенности характер изменения вязкостно-температурных свойств. Влияние бензольного циклогексильного и циклопентильного колец, введенные в парафиновую цепь, на вязкостно-температурные свойства углеводородов изучал Шисслер с сотрудниками (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Углеводороды же наиболее сложной смешанной структуры, содержащие в молекуле наряду с парафиновыми циклопарафиновыми и бензольными структурными звеньями конденсированные ядра типа нафталина, тетралина и декалина, до настоящего времени почти не изучались. Между тем в высокомолекулярной части нефтей содержится значительное количество структур такого типа.

Целью настоящей работы являлось восполнение этого пробела. Прежде всего было необходимо выяснить влияние количества нафталиновых, декалиновых и тетралиновых ядер и их положения в молекуле на вязкостно-

Таблица 1  
Свойства и структуры вновь синтезированных углеводородов

№ п. п.	Углеводород	Т, кип. °С при 0,3 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Способ получения
1	11-(α)-нафтилдокозан	216	1,5200	0,9005	Из лауранафта и магнийбромдецила
2	11-(α)-тетрагидронафтилдокозан	218	1,4946	0,8857	Гидрированием углеводорода № 1
3	11-(α)-декагидронафтилдокозан	220	1,4775	0,8668	Гидрированием углеводорода № 1
4	1-фенил-3-(α)-нафтилгексадекан	220	1,5550	0,9568	Из мирисонафта и магнийорганического соединения бромид фенилэтилового спирта
5	1-фенил-3-(α)-тетрагидронафтилгексадекан	220	1,5250	0,9380	Гидрированием углеводорода № 4
6	1-фенил-3-(β)-декагидронафтилгексадекан	218	1,5090	0,9158	Из миристодакагидронафта и магнийорганического соединения бромид фенилэтилового спирта
7	1-циклогексил-3-(α)-нафтилгексадекан	223	1,5348	0,9313	Из мирисонафта и магнийорганического соединения бромид гексагидрофенилэтилового спирта
8	1-циклогексил-3-(α)-декагидронафтилгексадекан	225	1,5040	0,9105	Гидрированием углеводорода № 4

свойства углеводорода. Для этой цели были синтезированы углеводороды ряда нафталина, тетралина и декалина, содержащие в молекуле 32 углеродных атома. Свойства вновь синтезированных углеводородов приведены в табл. 1; ранее синтезированные углеводороды уже были описаны (<sup>1</sup>).

Углеводороды были синтезированы по Гриньяру. Третичные спирты дегидратировались над чистой окисью алюминия при температуре 320° С и остаточном давлении в 1 мм рт. ст. Гидрирование проводилось в автоклаве в присутствии никеля Ренэя и давлении водорода 150 атм. при температуре 100° для двойной связи и 150° при гидрировании нафталинового ядра в декалиновое. Гидрирование нафталинового ядра в тетралиновое проводилось в присутствии меднохромового катализатора при температуре 200° и давлении 250 ат. Полученные углеводороды разгонялись на специальной насадочной колонке эффективностью в 8 т.т. при остаточном давлении в 0,3 мм рт. ст. и затем подвергались дополнительной очистке на окиси алюминия или силикагеле. Вязкость всех углеводородов измерялась при восьми температурах в вискозиметре Оствальда—Гинкевича с диаметром капилляра 2,0—0,8 мм. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п	Углеводород	Кинематическая вязкость при различных температурах (в сст)							
		20°	40°	60°	80°	100°	120°	240°	160°
1	$C_{11}-C \begin{matrix} \nearrow C_{10} \\ \searrow C_{10} \end{matrix}$	31,62	15,97	8,86	5,68	3,97	2,95	2,29	1,88
2	$C_{11}-C-C_{10}$	164,5	37,40	16,02	8,92	5,58	3,92	2,80	2,27
3	$C_{11}-C \begin{matrix} \nearrow C_{10}H_7 \\ \searrow C_{10}H_{11} \end{matrix}$	111,0	38,65	16,45	9,06	5,64	3,87	2,82	2,19
4	$C_{11}-C-C_{10}$	116,0	40,37	18,71	10,31	6,33	4,36	3,13	2,39
5	$C_{11}-C \begin{matrix} \nearrow C_{10}H_7 \\ \searrow C_{10}H_{11} \end{matrix}$	17910	1536	254,2	69,7	26,4	12,52	7,07	4,57
6	$C_{11}-C \begin{matrix} \nearrow C_{10}H_{17} \\ \searrow C_{10}H_{17} \end{matrix}$	3981	478,7	111,3	38,4	17,04	9,50	5,81	3,98
7	$C_{11}-C \begin{matrix} \nearrow C_{10}H_{17} \\ \searrow C_{10}H_{17} \end{matrix}$	7328	653,1	135,3	44,3	19,0	10,42	6,29	4,46
8	$C_{11}-C \begin{matrix} \nearrow C_{10}H_{17} \\ \searrow C_{10}H_7 \end{matrix}$	3200	398	98,5	34,2	16,43	9,39	5,91	4,40
9	$C_9-C \begin{matrix} \nearrow C-C_{10}H_7 \\ \searrow C-C_{10}H_7 \end{matrix}$	5420	485	97,50	31,70	13,55	7,37	4,65	3,32
10	$C_9-C \begin{matrix} \nearrow C-C_{10}H_{17} \\ \searrow C-C_{10}H_{17} \end{matrix}$	4265	450	97,20	34,50	16,07	9,12	5,73	4,04
11	$C-C-C_9-C-C$	2838	398	93,10	33,05	15,10	8,48	5,44	3,82
12	$C-C-C_9-C-C$	2786	335,0	83,60	33,00	16,12	9,55	6,22	4,41
13	$C_{13}-C \begin{matrix} \nearrow C-C_6H_5 \\ \searrow C-C_6H_5 \end{matrix}$	160,7	50,3	21,50	10,82	6,64	4,44	3,19	2,44
14	$C_{13}-C \begin{matrix} \nearrow C-C_6H_{11} \\ \searrow C-C_6H_{11} \end{matrix}$	338,8	92,8	34,8	16,60	9,26	5,86	4,04	3,02
15	$C_{13}-C \begin{matrix} \nearrow C-C_6H_5 \\ \searrow C-C_6H_5 \end{matrix}$	227,0	63,1	24,2	12,13	7,13	4,70	3,35	2,55
16	$C_{13}-C \begin{matrix} \nearrow C-C_6H_5 \\ \searrow C-C_6H_5 \end{matrix}$	184,7	54,10	22,85	11,70	7,10	4,78	3,41	2,61
17	$C_{13}-C \begin{matrix} \nearrow C-C_6H_{11} \\ \searrow C-C_6H_{11} \end{matrix}$	549,5	123,0	41,70	19,30	10,45	6,56	4,43	3,26

Замена десяти углеродных атомов парафиновой цепи на нафталиновое, тетралиновое или декалиновое ядро приводит к увеличению вязкости в 2—3 раза; дальнейшая замена следующих десяти углеродных атомов парафиновой цепи соответственно на нафталиновое, тетралиновое или декали-



вое ядро приводит к резкому увеличению вязкости примерно в 8—17 раз

Введение нафталиновых ядер приводит к более резкому увеличению вязкости, чем введение декалиновых или тетралиновых ядер (рис. 1). Введение в молекулу парафинового углеводорода первого ядра (нафталинового, тетралинового или декалинового) мало изменяет температурную кривую вязкости, лишь в незначительной степени увеличивая ее кривизну, в то время

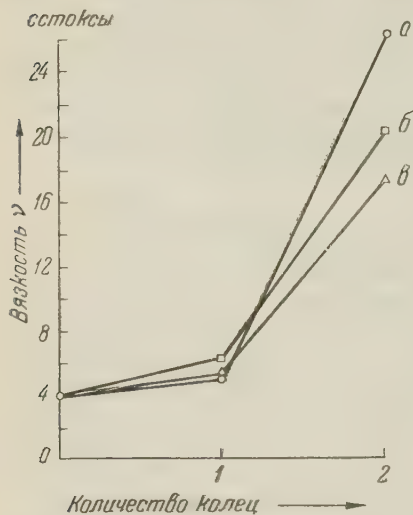


Рис. 1. Зависимость вязкости от числа конденсированных бициклических ядер в молекуле. а — нафталиновое ядро; б — тетралиновое ядро; в — декалиновое ядро

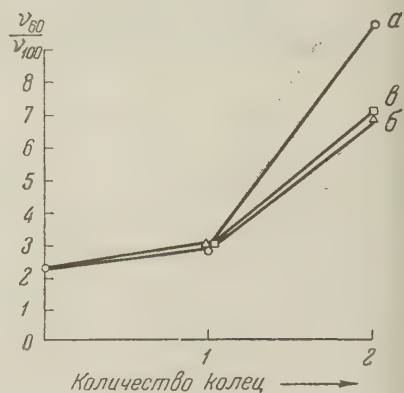


Рис. 2. Зависимость отношения вязкостей  $\nu_{60}/\nu_{100}$  от числа конденсированных бициклических ядер в молекуле. а — нафталиновое ядро; б — тетралиновое ядро; в — декалиновое ядро

как введение второго ядра приводит к резкому увеличению кривизны температурной кривой вязкости. Резкое увеличение кривизны температурно-вязкостной кривой, особенно в области низких температур, характерно для углеводородов, содержащих в молекуле два нафталиновых ядра (табл. 2, рис. 2). Расположение ядер в молекуле также оказывает влияние как на величину вязкости, так и на форму температурной кривой вязкости. Наиболее высокие значения вязкости показывают те структуры исследованных углеводородов, у которых два нафталиновых или декалиновых ядра находятся у одного углеродного атома. При удалении одного нафталинового или декалинового ядра от другого вязкость уменьшается, а температурная кривая вязкости при этом становится более пологой (табл. 3).

Таблица 3

№№ п.п.	Углеводород	$\nu$ при 100° (в сст)	$\frac{\nu_{60^\circ}}{\nu_{100^\circ}}$	№№ п.п.	Углеводород	$\nu$ при 100° (в сст)	$\frac{\nu_{60^\circ}}{\nu_{100^\circ}}$
1	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \searrow \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \end{array}$	26,40	9,62	1а	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \searrow \text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{array} \end{array}$	19,0	7,13
2	$\begin{array}{c} \text{C}_8-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \searrow \text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \end{array}$	13,55	7,20	2а	$\begin{array}{c} \text{C}_8-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \searrow \text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{array} \end{array}$	16,07	6,05
3	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}_8-\text{C}-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \quad \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	15,40	6,15	3а	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}_8-\text{C}-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17} \quad \text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$	16,12	5,18

Особый интерес представляют наименее изученные, сложные гибридные структуры, содержащие одновременно нафталиновые или декалиновые ядра и циклогексановые или бензольные кольца. Оказалось, что при введении

циклогексильного кольца в молекулу, содержащую одно нафталиновое или декалиновое ядро, вязкость увеличивается значительно больше, чем при введении бензольного кольца (табл. 4). При этом увеличивается также и критическая температурная кривая вязкости.

Т а б л и ц а 4

№№ п.п.	Углеводород	$\nu$ при 100° (в сст)	$\frac{\nu_{60^\circ}}{\nu_{100^\circ}}$	Увели- чение вяз- кости при 100° С * %	Увеличе- ние отно- шения ** $\nu_{60}/\nu_{100}$ %
1	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{10} \quad \text{C}_{10} \end{array}$	3,97	2,23	—	—
2	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}-\text{C}-\text{C}_{10} \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	5,58	2,87	140	129
3	$\begin{array}{c} \text{C}_{13}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	6,64	3,24	167	145
4	$\begin{array}{c} \text{C}_{13}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	9,26	3,60	233	169
5	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}-\text{C}-\text{C}_{10} \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$	6,33	2,96	159	133
6	$\begin{array}{c} \text{C}_{13}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$	7,10	3,22	179	144
7	$\begin{array}{c} \text{C}_{13}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$	10,45	3,98	263	178

\* За 100% принята вязкость углеводорода № 1 при 100°.

\*\* За 100% принято отношение  $\nu_{60}/\nu_{100}$  углеводорода № 1.

Институт геологии и разработки  
горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
8 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Р. Сергиенко и др., ДАН, 120, № 3, 541 (1958). <sup>2</sup> R. W. Schiessler, R. D. Clark et al., Petroleum Refiner, 22, 120 (1943). <sup>3</sup> R. W. Schiessler, E. H. Herr et al., Proc. Am. Petrol. Inst. Sec. III, 26, 254 (1946).

Н. Г. ЧЕРНОВА, Л. С. ЯГУЖИНСКИЙ и А. Я. БЕРЛИН

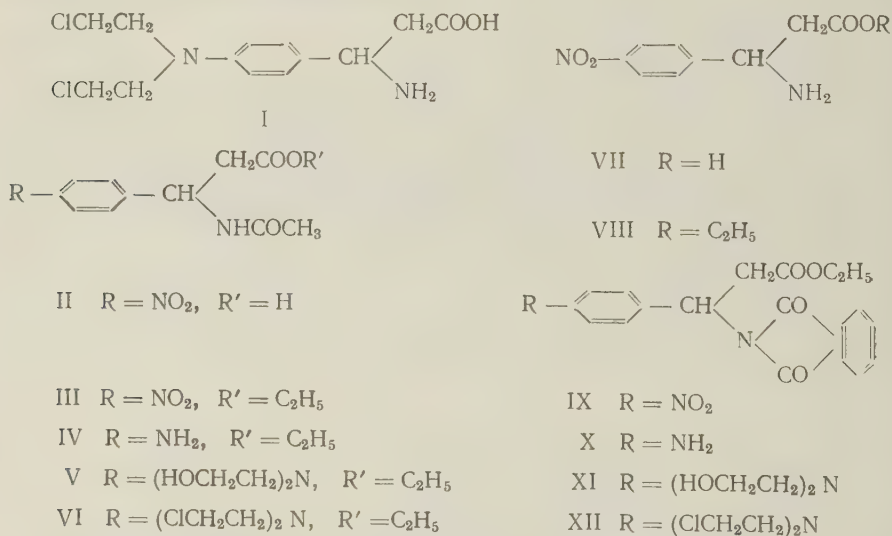
# СИНТЕЗ $\beta$ -(*n*-ДИ-(2-ХЛОРЕТИЛ)-АМИНОФЕНИЛ)- $\beta$ -АЛАНИНА

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 7 II 1959)

Известно, что *n*-ди-(2-хлорэтил)-амино- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланин («сарколизин») обладает высокой противоопухолевой активностью в эксперименте и в клинике (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Нам представлялось интересным синтезировать аналог сарколизина  $\beta$ -(*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)- $\beta$ -аланин (I), представляющий собой производное  $\beta$ -аминокислоты.

Исходным веществом для синтеза  $\beta$ -(*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)- $\beta$ -аланина (I) служил  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -N-ацетил- $\beta$ -аланин (II), полученный по методу В. М. Родионова.

Ввиду того, что синтез с защитой  $\beta$ -аминогруппы ацетильным остатком сопровождался значительными трудностями и низкими выходами, был изучен и второй путь — с фталоильной защитой  $\beta$ -аминогруппы, — оказавшийся вполне удовлетворительным.



По первому способу  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -N-ацетил- $\beta$ -аланин (II) этерифицировали с помощью 2*N* спиртового раствора хлористого водорода. Полученный этиловый эфир  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -N-ацетил- $\beta$ -аланина (<sup>3</sup>) (III) гладко восстанавливали в этиловом спирте в присутствии скелетного никеля в этиловый эфир  $\beta$ -(*n*-аминофенил)- $\beta$ -N-ацетил- $\beta$ -аланина (IV) и последний превращали в (I) следующими четырьмя стадиями без выделения в чистом состоянии промежуточных продуктов: при действии окиси этилена на (IV) в 2*N* уксусной кислоте получали этиловый эфир  $\beta$ -(*n*-ди-(2-оксиэтил)-аминофенил)- $\beta$ -N-ацетил- $\beta$ -аланина (V), и из последнего действием хлористого тионила — хлоргидрат этилового эфира  $\beta$ -(*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)-

-N-ацетил-β-аланина<sup>(4)</sup> (VI). Кипячением (VI) с 20%-й HCl получали хлоргидрат (I), который затем превращали в основание (I).

Выход конечного продукта достигал 15% от теоретического в расчете на β-(*n*-аминофенил)-β-N-ацетил-β-аланин (IV).

При работе по второму способу исходным веществом являлся хлоргидрат β-(*n*-нитрофенил)-β-аланина (VII)<sup>(3)</sup>, который этерифицировали с помощью спиртового раствора хлористого водорода и из полученного этилового эфира β-(*n*-нитрофенил)-β-аланина (VIII) последовательной обработкой фталевым ангидридом и уксусным ангидридом<sup>(5)</sup> гладко получали этиловый эфир β-(*n*-нитрофенил)-β-N-фталоил-β-аланина (IX). Гидрированием в присутствии скелетного никеля из (IX) синтезировали этиловый эфир β-(*n*-аминофенил)-β-N-фталоил-β-аланина (X). По аналогии с превращением (IV) в (I) из фталоильного соединения (X), также без выделения промежуточных продуктов в чистом состоянии, последовательно синтезированы: этиловый эфир β-(*n*-ди-(2-оксиэтил)-аминофенил)-β-N-фталоил-β-аланина (XI)<sup>(6)</sup>, этиловый эфир β-(*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)-β-N-фталоил-β-аланина (XII), хлоргидрат (I) и основание (I). Последний получен с 48% выходом в расчете на β-(*n*-аминофенил)-β-N-фталоил-β-аланин (X).

### Экспериментальная часть

Этиловый эфир β-(*n*-нитрофенил)-β-N-ацетил-β-аланина (III). Раствор 10 г (0,04 моля) β-(*n*-нитрофенил)-β-N-ацетил-β-аланина (II)<sup>(3)</sup> в 100 мл 2*N* безводного спиртового раствора HCl кипятили 1,5 часа, затем спирт полностью отгоняли в вакууме. Остаток экстрагировали кипящим бензолом, отфильтровывали выделившийся из бензольного раствора бесцветный кристаллический осадок. Было получено 7,9 г (III) (70,5%) с т. пл. 121,5—126°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 125,5—128°. Литературные данные т. пл. 123—124,5°<sup>(3)</sup>.

Этиловый эфир β-(*n*-аминофенил)-β-N-ацетил-β-аланина (IV). 6,6 г (0,023 моля) этилового эфира β-(*n*-нитрофенил)-β-N-ацетил-β-аланина (III) гидрировали при атмосферном давлении в 50 мл этилового спирта в присутствии 5 г скелетного никеля. При встряхивании за 1,5 часа поглощалось теоретическое количество водорода. Спиртовой раствор упаривали в вакууме и остаток (5,8 г) растирали с 5 мл эфира при нагревании. Отфильтровывали 5,3 г (91,2%) бесцветных кристаллов с т. пл. 72—78°. Кристаллизацией из смеси этилацетата и бензола получали бесцветные иглы с т. пл. 79—80,5°.

Найдено %: C 62,15; H 7,48; N 11,53  
C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 62,39; H 7,25; N 11,19

Пикрат получали в виде желтых кристаллов, т. пл. 155—157° (из спирта)

Найдено %: C 47,34; H 4,75; N 14,81  
C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено %: C 47,60; H 4,42; N 14,61

β-(*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)-β-аланин (I). Смесь 5 г (0,01 моля) этилового эфира β-(*n*-аминофенил)-β-N-ацетил-β-аланина (IV), 12 мл 2*N* уксусной кислоты и 5 мл окиси этилена оставляли на 42 часа при комнатной температуре и затем отгоняли в вакууме уксусную кислоту и избыток окиси этилена. К остатку, содержащему (V) и представляющему собой мало подвижное желтое масло, приливали 25 мл дихлорэтана, частично отгоняли растворитель и к хорошо перемешиваемой эмульсии при охлаждении водой приливали по каплям в течение 7 мин. 1,9 мл (0,025 моля) хлористого тионила в 3 мл дихлорэтана. При этом выделялась желтоватая полутвердая масса. Реакционную смесь нагревали 45 мин. при 80°, после



чего дихлорэтан и хлористый тионил полностью отгоняли в вакууме на водяной бане. Остаток (VI), представляющий собой бурую массу, кипятили 2 часа в 20 мл 20%-й соляной кислоты, раствор упаривали в вакууме до небольшого объема, разбавляли 50 мл воды, отфильтровывали хлопьевидный бурый осадок, фильтрат обрабатывали активированным углем и затем прибавляли к нему раствор уксуснокислого натрия, причем выпадал бесцветный мелкокристаллический осадок основания (I). Вес 0,81 г, т. пл. 165—167°. Переосаждением получали 0,47 г с т. пл. 170—171°. Выход 15,6% от теории. Вещество не дает депрессии с (I), полученным через (X).

Хлоргидрат этилового эфира  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -аланина (VIII·HCl). Смесь 27 г (0,109 моля) хлоргидрата  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -аланина (3) и 100 мл 2 *N* раствора HCl в абсолютном спирте кипятили 3 часа. По охлаждении отфильтровывали 29 г бесцветных кристаллов с т. пл. 250—251°. Выход 97% теории. После перекристаллизации из спирта т. пл. 251—252°.

Найдено %: C 48,01; H 5,64; N 10,48; Cl 12,86  
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Вычислено %: C 48,09; H 5,50; N 10,20; Cl 12,90

Этиловый эфир  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -N-фталонил- $\beta$ -аланина (IX). Раствор 25 г (0,091 моля) хлоргидрата этилового эфира  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -аланина, 13,5 г (0,091 моля) фталевого ангидрида и 45 мл пиридина кипятили 20 мин, затем отгоняли пиридин в вакууме и остаток кипятили 7 мин. с 45 мл уксусного ангидрида. По охлаждении раствор выливали в 500 мл холодной воды. Выпавшее желтое масло при растирании закристаллизовывалось. Перекристаллизацией из спирта получали 26,2 г с т. пл. 97—98°. Выход 78,1% теории. После перекристаллизации из спирта получены бесцветные кристаллы с т. пл. 99,5—100,5°.

Найдено %: C 61,40; H 4,44; N 7,56  
C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено %: C 61,95; H 4,38; N 7,61

Этиловый эфир  $\beta$ -(*n*-аминофенил)- $\beta$ -N-фталонил- $\beta$ -аланина (X). 25 г (0,068 моля) этилового эфира  $\beta$ -(*n*-нитрофенил)- $\beta$ -N-фталонил- $\beta$ -аланина (IX) гидрировали в 180 мл этилового спирта при атмосферном давлении в присутствии 14 г скелетного никеля при 50—55°. При встряхивании за 1 ч. 10 мин. поглотилось теоретическое количество водорода. По охлаждении отфильтровывали 20 г желтых кристаллов с т. пл. 114—115°. Выход 88,3% теории.

Найдено %: C 67,62; H 5,52; N 8,57  
C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 67,44; H 5,36; N 8,28

$\beta$ -(*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил)- $\beta$ -аланин (I). Смесь 2,5 г (0,0074 моля) этилового эфира  $\beta$ -(*n*-аминофенил)- $\beta$ -N-фталонил- $\beta$ -аланина (X), 5 мл окиси этилена и 2-х капель воды нагревали в запаянной ампуле на водяной бане в течение 5 час. После отгонки в вакууме окиси этилена и воды остаток, имеющий вид желтого масла, растворяли в 50 мл хлороформа, отгоняли 35 мл растворителя и к остатку приливали 2,5 мл (0,033 моля) хлористого тионила. Наблюдалось вспенивание, слабое потемнение, температура реакционной смеси поднималась до 40—45°. Смесь нагревали 10 мин. при 50—54° и затем 5 мин. при 65—67°. Strongly потемневший коричневый раствор быстро упаривали в вакууме при температуре бан 65—70°. К остатку приливали 20 мл 20%-й соляной кислоты и кипятили 1,5 часа; бурую смесь охлаждали, разбавляли трехкратным объемом воды и отфильтровывали фталевую кислоту. При прибавлении к фильтрату уксуснокислого натрия выпадало 1,5 г бесцветного мелкокристаллического основания (I) с т. пл. 156—159°. Выход 67,6% теории.

1,5 г (I) растворяли в 6 мл 20%-й соляной кислоты, прибавляли активированный уголь, разбавляли в 2 раза водой, отфильтровывали уголь и из фильтрата при прибавлении уксуснокислого натрия выделяли 1,08 г бесцветного вещества с т. пл. 176,5—177°. Выход 48,5%. Переосаждением получали (I) с т. пл. 178,5—179°.

Найдено %: C 50,93; H 6,27; N 8,98; Cl 23,29  
 $C_{13}H_{18}N_2O_2Cl_2$ . Вычислено %: C 51,15; H 5,94; N 9,18; Cl 23,24

Институт экспериментальной патологии  
и терапии рака  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
13 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Ф. Ларионов, А. С. Хохлов, Е. Н. Шкодинская и др., Бюлл. эксп. биол. и мед., **39**, № 1, 48 (1955). <sup>2</sup> Л. И. Чеботарева, Вопр. онкол., **2**, № 3, 23 (1956). <sup>3</sup> В. М. Родионов, Н. Н. Суворов, В. Г. Авраменко, ЖОХ, **26**, 520 (1956). <sup>4</sup> J. L. Everett, J. J. Roberts, W. C. I. Ross, J. Chem. Soc., 2386 (1953). <sup>5</sup> F. E. King, D. A. Kidd, J. Chem. Soc., 3315 (1949). G. O. Gabel, Ber., **58**, 577 (1925).

Ю. К. ЮРЬЕВ, К. Ю. НОВИЦКИЙ и В. Н. ЖИНГАРЕВА

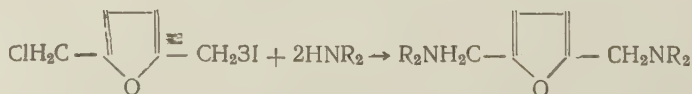
# ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ ФУРАНА

## СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ 2,5-БИС-(ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛ)-ФУРАНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 III 1959)

Симметричные 2,5-бис-(диалкиламинометил)-фураны ( $R_2NCH_2-(C_4H_2O)CH_2NR_2$ ) почти не описаны в литературе. В 1949 г. Элиел и Пекам<sup>(1)</sup>, изучавшие применимость реакции Манниха к замещенным фуранам, при действии диметиламина и формальдегида на N,N-диметилфурфуриламины в уксусной кислоте получили с ничтожным выходом 2,5-бис-(диметиламинометил)-фуран, идентифицированный в виде дипикрата. Диамины такого строения и их дигалоидалкилаты представляют интерес с точки зрения их физиологической активности, как потенциальные ганглиоблокирующие и курареподобные соединения. Известно, что йодметилат 2-диметиламинометилфурана (фурамон)<sup>(2)</sup> нашел применение в качестве заменителя пилокарпина.

Для синтеза симметричных диаминов указанного строения мы использовали 2,5-бис-хлорметилфуран, взаимодействие которого с вторичными аминами привело с вполне удовлетворительными выходами к соответствующим диаминам:



где  $HNR_2 = (CH_3)_2NH$ ,  $(C_2H_5)_2NH$ ,



Реакция протекает легко при взаимодействии эфирных растворов бис-хлорметилфурана и вторичного амина в присутствии едкого кали. Из вторичных аминов в реакцию вводились диметил- и диэтиламин, пиперидин и морфолин. Таким путем были получены 2,5-бис-(диметиламинометил)-, 2,5-бис-(диэтиламинометил)-, 2,5-бис-(N-пиперидинометил)- и 2,5-бис-(N-морфолинометил)-фуран. Константы 2,5-бис-(диметиламинометил)-фурана и его дипикрата соответствовали константам препарата, полученного другим путем<sup>(1)</sup>. Следует отметить, что дийодметилаты диаминов не имеют четкой температуры плавления и при нагревании (в запаянном капилляре) постепенно темнеют и затем разлагаются.

Описываемое нами взаимодействие 2,5-бис-хлорметилфурана с вторичными аминами является пока единственным удобным способом получения соответствующих симметричных диаминов фуранового ряда.

## Экспериментальная часть

2,5-бис-хлорметилфуран получался по методике Мольденхауэра с сотр.<sup>(3)</sup> действием хлористого тионила на фурфуроловый спирт в пиридине с последующим хлорметилированием фурфурилхлорида. Выход

2,5-бис-хлорметилфурана составлял от 20 до 25%, считая на введенный фурфуроловый спирт. Препарат закристаллизовывался в холодильнике при отгонке его из реакционной смеси: т. пл. 27—28° (из смеси эфир-петролейный эфир). Литературные данные: т. пл. 27°.

2,5-бис-(диметиламинометил)-фуран. В трехгорлую круглодонную колбу с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещался раствор 20 г (0,44 г-мол.) диметиламина в абсолютном эфире, 13,4 г плавленого КОН и за полчаса добавлялся раствор 13,2 г (0,08 г-мол.) 2,5-бис-хлорметилфурана в равном количестве эфира; смесь приходилось периодически охлаждать. После 12 час. стояния добавлялась вода до полного растворения осадка, эфирный слой отделялся, водный — экстрагировался эфиром. Объединенные вытяжки высушивались сплавленным КОН. После отгонки эфира и перегонки остатка в вакууме получено 11,0 г (75,5%): т. кип. 76° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4728;  $d_4^{20}$  0,9525;  $MR_D$  53,58.  $C_{10}H_{18}ON_2F_2$ . Вычислено  $MR_D$ : 54,77.

Найдено %: С 66,06; 66,17; Н 10,07; 10,24  
 $C_{10}H_{18}ON_2$ . Вычислено %: С 65,90 Н 9,95

Дийодметилат, полученный прибавлением йодистого метила к спиртовому раствору диамина, при нагревании в запаянном капилляре начинал темнеть при 185° и разлагался при 200—203° (из безводного спирта).

Найдено %: С 30,40; 30,38; Н 5,44; 5,45  
 $C_{13}H_{24}ON_2J_2$ . Вычислено %: С 30,92 Н 5,19

Дипикрат плавился с разложением при 199—201° (из спирта).

Найдено %: N 17,18; 17,12  
 $C_{22}H_{24}O_{15}N_8$ . Вычислено %: N 17,50

Литературные данные: т. кип. 107—109° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4728; дипикрата: т. пл. 202—205° (с разл.) (1).

При взаимодействии 19,8 г (0,12 г-мол.) 2,5-бис-хлорметилфурана с 50 г 33%-го водного диметиламина было получено 8,8 г (40%) 2,5-бис-(диметиламинометил)-фурана с т. кип. 81—82° (5 мм).

2,5-бис-(диэтиламинометил)-фуран. Из 19,8 г (0,12 г-мол.) 2,5-бис-хлорметилфурана в 20 г абс. эфира и 26,3 г (0,36 г-мол.) диэтиламина в 25 г эфира с 13,4 г КОН, как описано выше, получено 17,5 г (61%): т. кип. 124—126° (7 мм);  $n_D^{20}$  1,4764;  $d_4^{20}$  0,9309.  $MR_D$  72,16.  $C_{14}H_{26}ON_2F_2$ . Вычислено  $MR_D$ : 73,24.

Найдено %: С 70,18; 70,12; Н 11,07; 10,96  
 $C_{14}H_{26}ON_2$ . Вычислено %: С 70,54 Н 10,99

Дийодметилат плавился с разложением при 184—186° (из спирта).

Найдено %: С 36,75; 36,59; Н 6,29; 6,22  
 $C_{16}H_{32}ON_2J_2$ . Вычислено %: С 36,79 Н 6,18

Дийодэтилат: т. разл. 208—211° (из спирта).

Найдено %: С 39,05; 39,05; Н 6,60; 6,81  
 $C_{18}H_{36}ON_2J_2$ . Вычислено %: С 39,28 Н 6,59

Дипикрат: т. пл. 127—128° (из спирта).

Найдено %: N 15,91; 15,70  
 $C_{26}H_{32}O_{15}N_8$ . Вычислено %: N 16,09

2,5-бис-(N-пиперидинометил)-фуран. Из 13,2 г (0,08 г-мол.) бис-хлорметилфурана в равном объеме эфира и 20,5 г (0,24 г-мол.



пиперидина с 13,4 г КОН, как описано выше, получено 16,5 г (76,5%): т. кип. 172—173° (7 мм);  $n_D^{20}$  1,5130;  $d_4^{20}$  1,0121;  $MR_D$  77,92.  $C_{16}H_{26}ON_2F_2$ . Вычислено  $MR_D$ : 78,08.

Найдено %: С 73,11; 72,96; Н 9,85; 10,07  
 $C_{16}H_{26}ON_2$ . Вычислено %: С 73,24 Н 9,99

Дийодметилат: т. разл. 194—198° (из спирта).

Найдено %: С 39,80; 39,97; Н 5,92; 6,01  
 $C_{16}H_{32}ON_2J_2$ . Вычислено %: С 39,57 Н 5,91

Дипикрат: т. пл. 193—194° (из спирта).

Найдено %: С 46,74; 46,80; Н 4,70; 4,60  
 $C_{28}H_{32}O_{15}N_8$ . Вычислено %: С 46,67 Н 4,48

2,5-бис-(N-морфолинометил)-фуран. Из 11,5 г (0,07 г-мол.) 2,5-бис-хлорметилфурана и 18,2 г (0,21 г-мол.) морфолина в эфирном растворе с 12,5 г КОН получено 11,5 г (62%) вязкого масла, кипящего при 158—160° (1 мм), 181—183° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,5198.

Найдено %: С 62,92; 62,82; Н 8,56; 8,47  
 $C_{14}H_{22}O_8N_2$ . Вычислено %: С 63,13 Н 8,32

Дийодметилат: т. разл. 190—193° (из водного спирта).

Найдено %: С 34,28; 34,14; Н 5,38; 5,27  
 $C_{16}H_{28}O_8N_2J_2$ . Вычислено %: С 34,92 Н 5,13

Дипикрат: т. пл. 189—190° (из ацетона со спиртом).

Найдено %: N 15,33; 15,24  
 $C_{26}H_{28}O_{17}N_8$ . Вычислено %: N 15,47

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Eliel, P. Reskham, J. Am. Soc., 72, 1209 (1950). <sup>2</sup> Н. В. Хромов-Борисов, И. М. Юрист, Б. Д. Юдовская, ЖОХ, 24, 2056 (1954). <sup>3</sup> O. Moldenhauer, G. Trautman, R. Pflüger, H. Doser, Lieb. Ann., 580, 180 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. БЕРЕЗИН, Н. Ф. КАЗАНСКАЯ и В. Ф. ПРИВАЛОВ

**О МЕХАНИЗМЕ ВЫРОЖДЕННЫХ РАЗВЕТВЛЕНИЙ  
ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА  
В СТАЛЬНОМ СОСУДЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 I 1959)

Окисление циклогексана в жидкой фазе относится к классу цепных реакций с вырожденными разветвлениями <sup>(1)</sup>. Однако до настоящего времени не выяснено с достаточной полнотой, какой из промежуточных продуктов окисления циклогексана участвует в реакции вырожденного разветвления, каков механизм этого акта. По аналогии с жидкофазным окислением других углеводородов можно было предполагать, что таким продуктом является гидроперекись циклогексила. Это предположение подтверждается тем, что добавки гидроперекиси циклогексила ускоряют окисление циклогексана. Остается неясным, является ли причиной ускорения радикальный распад самой гидроперекиси циклогексила или оно связано с образованием при распаде гидроперекиси циклогексанона, который оказывает также сильное ускоряющее действие <sup>(1)</sup>.

В настоящей работе для решения этого вопроса был изучен процесс окисления циклогексанона в среде окисляющегося циклогексана. Так как в процессе реакции циклогексанон непрерывно образуется и расходуется, как и ранее, для исследования был применен метод меченых атомов <sup>(2)</sup>. Окисление циклогексана, очищенного от ароматических углеводородов <sup>(3)</sup> и метилциклопентана <sup>(4)</sup>, проводили воздухом под давлением в 10 атм. при 142; 150 и 157° в стальном сосуде. Количественный анализ производили на гидроперекись циклогексила, циклогексанон и циклогексанол <sup>(2)</sup>. Кинетические кривые продуктов окисления при 150° и циклогексанона при разных температурах представлены на рис. 1. По-видимому, вследствие лучшей очистки от примесей скорость окисления этой партии циклогексана оказалась несколько меньше, чем образцов, использованных ранее <sup>(6)</sup>.

По прошествии определенного времени (5 час. при 142°, 2,5 часа при 150°, 1,5 часа при 157°) в окисляющийся циклогексан вводили циклогексанон, меченый радиоуглеродом по карбонильной группе <sup>(5)</sup>. Количество вводимого меченого циклогексанона составляло 5% от его содержания в продуктах реакции окисления к этому моменту времени. Для улучшения воспроизво-

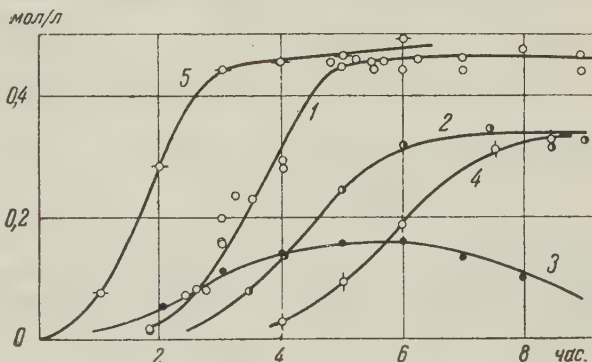


Рис. 1. Кинетические кривые продуктов окисления циклогексана в стальном сосуде. 1 — при 150°, циклогексанон; 2 — при 150°, циклогексанол; 3 — при 150°, гидроперекись циклогексила; 4 — при 142°, циклогексанон; 5 — при 157°, циклогексанон

димости опытов был использован, как и ранее, прием «усреднения» окисленной смеси <sup>(6)</sup>. После ввода радиоактивного циклогексанона производили отборы окисленного циклогексана; циклогексанон из проб выделяли в виде 2,4-динитрофенилгидразона и определяли его удельную радиоактивность  $\alpha_t$ . На основании результатов радиохимических анализов рассчитывали концентрацию меченого циклогексанона <sup>(7)</sup>

$$C_{\text{меч}} = C_t \frac{\alpha_t}{\alpha_0},$$

где  $\alpha_0$  — удельная радиоактивность циклогексанона в исходный момент времени после введения радиоактивной добавки;  $\alpha_t$  — удельная радиоактивность циклогексанона в момент времени  $t$ ;  $C_t$  — концентрация циклогексанона в момент времени  $t$ .

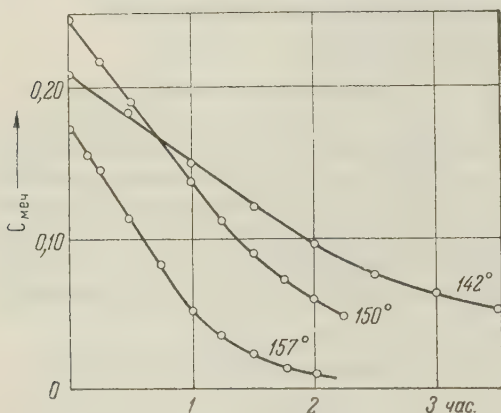


Рис. 2. Падение концентрации «меченого» циклогексанона в ходе окисления при разных температурах

не только его концентрации ( $C_{\text{меч}}$ ), но также и общей концентрации кетона. Если зависимость от общей концентрации циклогексанона подчиняется первому порядку, то скорость окисления меченого циклогексанона равна

$$W_{\text{меч}} = k C_{\text{меч}} C_t,$$

а  $k$  должна быть величиной, постоянной по ходу реакции. Значения  $k$  для различных моментов времени при разных температурах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения  $k = W_{\text{меч}}/C_{\text{меч}}C_t$  при разных температурах и глубинах окисления

Т-ра, °C	Время после вброса, мин.													Средн. знач. <i>k</i>
	0	7,5	15	30	45	60	90	120	150	180	240	240	270	
142	1,42	—	—	1,29	—	1,21	—	1,47	1,33	1,12	1,10	1,21	1,20	1,22±0,3
150	1,80	—	1,70	1,66	—	1,79	1,93	1,89	1,54	—	—	—	—	1,72±0,3
157	3,79	3,83	3,48	3,45	2,76	3,14	3,09	3,13	0,77	—	—	—	—	3,34±0,3

\* Среднее значение  $k$  вычислено по данным окисления до 90 мин., так как при температуре 157° далее начинается осмоление и кинетика реакции сильно искажается.

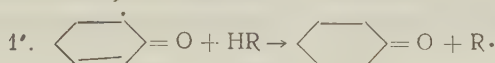
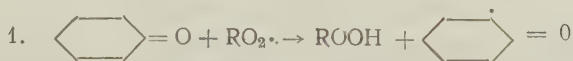
Так как  $W_{\text{меч}}/C_{\text{меч}} = W_t/C_t$ , т. е. скорость окисления всего циклогексанона пропорциональна его концентрации независимо от порядка этой реакции, то с учетом уравнения (1) получим:

$$W_t = k C_t^2,$$

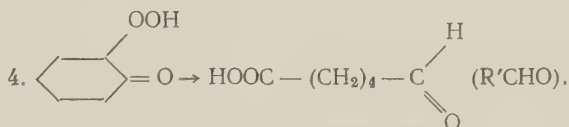
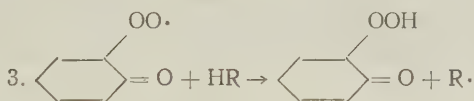
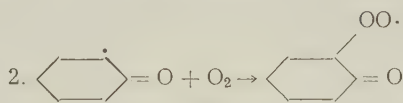
е. формально окисление циклогексанона в среде окисляющегося циклогексана описывается уравнением реакции второго порядка.

Рассмотрим, каким образом эту кинетическую зависимость можно объяснить, исходя из предположения о том, что в реакции окисления циклогексана основная часть вырожденных разветвлений протекает через посредство циклогексанона.

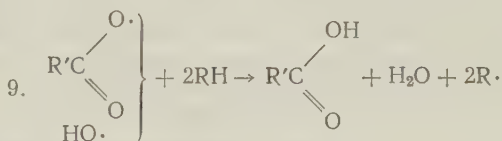
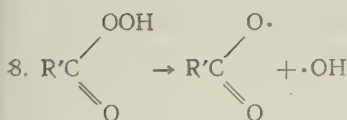
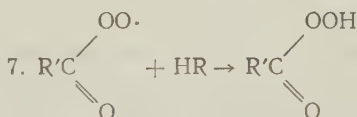
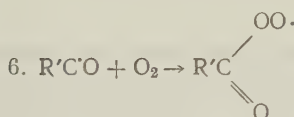
Молекулы циклогексанона в среде окисляющегося циклогексана подвергаются атакам свободных циклогексилпероксидных радикалов, ведущих окислительные цепи. В результате этого происходит отрыв атомов водорода, расположенных в  $\alpha$ -положении к кетонной группе:



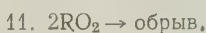
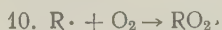
Возникающий кеторадикал в процессе ряда быстрых превращений образует  $\alpha$ -кетогидроперекись, которая легко распадается, как это было показано Притцковым<sup>(8)</sup>, с образованием полуальдегида адипиновой кислоты:



Полуальдегид адипиновой кислоты, как и все альдегиды, чрезвычайно легко подвергается реакции окисления с образованием ацильной гидроперекиси, которая немедленно распадается, давая два новых радикала:



Последовательность реакций 1—9 протекает настолько быстро, что в реагирующей системе отсутствуют измеримые количества гидроперекиси циклогексанона, полуальдегида и перадипиновой кислоты<sup>(9)</sup>. С другой стороны, видно, что в результате всех этих реакций мы получаем взамен одного израсходованного радикала  $\text{ROO}\cdot$  три новых радикала  $\text{R}\cdot$ , которые соединяются с кислородом:





Так как скоростью начального зарождения свободных радикалов в развившейся реакции можно пренебречь, по сравнению с зарождением за счет разветвлений, то последнюю можно приравнять к скорости обрыва. Если отсутствуют какие-либо побочные реакции молекулярного расщепления кетогидроперекиси и перадипиновой кислоты, то скорость разветвления должна быть равна скорости окисления циклогексанона и определяется скоростью реакции (2), которая практически не идет в обратном направлении:

$$W_{\text{раз}} = W_t = k_2 [\text{C}_6\text{H}_9\text{O}] [\text{O}_2]. \quad (3)$$

В общем случае за счет побочных реакций скорость разветвления меньше скорости окисления циклогексанона. Полагая, что  $W_{\text{раз}} = \delta W_t$ , где  $\delta < 1$ , и пользуясь методом стационарных концентраций, получаем следующее выражение для скорости окисления циклогексанона:

$$W_t = \frac{\delta k_1^2 k_2^2}{k_{11}} \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]^2 [\text{O}_2]^2}{\{k_1' [\text{RH}] + k_2 [\text{O}_2]\}^2}. \quad (4)$$

Как мы видим, рассмотренная схема приводит ко второму порядку для скорости окисления циклогексанона, что согласуется и с экспериментальными данными. Выражение (4) дает также зависимость скорости от концентрации кислорода. Известно, что эта зависимость носит предельный характер<sup>(10)</sup> и предел этот лежит около 1 атм. При малых парциальных давлениях кислорода  $k_2 [\text{O}_2] \ll k_1' [\text{RH}]$  и  $W_t$  будет пропорционально  $[\text{O}_2]^2$ . При высоких концентрациях кислорода получим

$$W_{\text{ок}} \approx \frac{\delta k_1^2}{k_{11}} [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]^2. \quad (5)$$

В наших опытах парциальное давление кислорода равно приблизительно 4 атм. и, по-видимому, имеет место случай, когда скорость окисления не зависит от концентрации кислорода.

Если рассмотрение, подобное изложенному, провести применительно к скорости окисления меченого циклогексанона, то для больших давлений кислорода мы получим:

$$W_{\text{меч}} = \frac{\delta k_1^2}{k_{11}} [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]_{\text{меч}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = \frac{\delta k_1^2}{k_{11}} C_{\text{меч}} C_t,$$

что совпадает с (1).

Отсюда  $k = \delta k_1^2 / k_{11}$ . Так как константа рекомбинации радикалов, как правило, не имеет температурного хода ( $E_{11} \approx 0$ ), то температурный ход  $k$  практически целиком определяется энергией активации реакции (1), при этом  $E = 2E_1$ . Из наших данных  $E = 24$  ккал/моль, откуда  $E_1 = 12$  ккал/моль. Низкая величина этой энергии активации вполне согласуется с характером элементарной реакции (1).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 273.  
<sup>2</sup> И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев и др., ЖФХ, 31, 554 (1957). <sup>3</sup> Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, в. 2, Изд. МГУ, 1957. <sup>4</sup> Leithe, Anal. Chem., 23, 423 (1951). <sup>5</sup> И. В. Березин, Л. С. Вартамян, Н. Ф. Казанская, Вестн. МГУ, сер. хим. наук, № 2, 61 (1956). <sup>6</sup> И. В. Березин, Н. Ф. Казанская, ДАН, 126, № 3 (1959). <sup>7</sup> И. В. Березин, Л. С. Вартамян, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, 31, 340 (1957). <sup>8</sup> W. Pritzkow, Chem. Ber., 87, 1668 (1954). <sup>9</sup> И. В. Березин, Е. Т. Денисов, ДАН, 97, № 2, 273 (1954). <sup>10</sup> Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и др., Усп. хим., 26, № 4, 416 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Б. МАНЕЛИС и Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ  
НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 16 I 1959)

Изучая термический распад тетрила ниже температуры плавления, Фармер <sup>(1)</sup> показал, что конденсированные продукты реакции разложения тетрила растворяют его. Тогда же Хиншельвудом <sup>(2)</sup> был проведен математический анализ реакции разложения с учетом появления жидкой фазы в процессе распада. Однако при выводе уравнения Хиншельвуд сделал предположения, взаимно исключающие друг друга. Так, вычисляя соотношения твердой и жидкой фаз в процессе распада, он принял (по закону Рауля), что при постоянной температуре концентрации веществ в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердой, постоянны. Вместе с тем при расчете концентрации катализатора в жидкой фазе Хиншельвуд положил ее пропорциональной глубине превращения.

Значительно позже Боун <sup>(3)</sup> рассмотрел разложение органических в. в. при наличии «подплавления в ходе реакции» в простейшем случае двух мономолекулярных реакций.

В настоящей работе рассматриваются различные случаи распада твердых в. в. с учетом появления жидкой фазы. В дальнейшем всюду предполагается, что исходное в. в. растворяется в продуктах реакции и термодинамическое равновесие твердая — жидкая фазы успевает устанавливаться. Следовательно, отношение концентраций исходного вещества  $C_B$  и продуктов реакции  $C_{A_{ж}}$  в жидкой фазе  $a = C_{B_{ж}}/C_{A_{ж}} = B_{ж}/A_{ж}$  величина постоянная при постоянной температуре и не зависит от глубины превращения до момента исчезновения твердой фазы.

Глубина превращения  $\eta$  равна  $\frac{B_0 - B}{B_0} = \frac{A}{A_0}$ .

При условии, что плотность продуктов реакции мало отличается от плотности исходных веществ, можно записать  $A_0 = B_0(1 - \mu)$ , где

$\mu = \frac{v_{нач} - v_{кон}}{v_{нач}}$  (глубина изменения объема при полном разложении);  $B_0$  — исходное количество в. в.;  $A_0$  — полное количество конденсированных продуктов реакции. Количество вещества  $B$  в твердой фазе  $B_{ТВ} = B - B_{ж}$ .

До момента полного растворения  $A = B_0(1 - \mu)\eta$ ;  $B_{ж} = B_0a(1 - \mu)\eta$ ;  $B_{ТВ} = B_0(1 - \eta) - B_0a(1 - \mu)\eta$ .

Если в твердой и в жидкой фазах реакция разложения протекает по уравнению 1-го порядка, то суммарная скорость определяется выражением

$$-\frac{dB}{dt} = \frac{1}{1 - \mu} \frac{dA}{dt} = k_1 C_{B_{ТВ}} v_{ТВ} + k_2 C_{B_{ж}} v_{ж} = k_1 B_{ТВ} + k_2 B_{ж},$$

где  $v_{ТВ}$  и  $v_{ж}$  — объем, соответственно, твердой и жидкой фаз.

Зависимость скорости от глубины превращения дается выражением

$$\begin{aligned}\frac{d\eta}{dt} &= k_1(1-\eta) - k_1 a(1-\mu)\eta + k_2 a(1-\mu)\eta = \\ &= k_1 + [a(1-\mu)(k_2 - k_1) - k_1]\eta.\end{aligned}\quad (1)$$

Обозначив  $a(1-\mu)(k_2 - k_1) - k_1 = k_m$ , получим

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 + k_m \eta. \quad (1a)$$

При  $a(1-\mu)(k_2 - k_1) > k_1$  и  $k_2 > k_1$  суммарная скорость реакции будет расти пропорционально глубине превращения до момента полного растворения исходного вещества в продуктах реакции. После момента полного растворения реакция будет протекать по обычному уравнению 1-го порядка

$$\frac{d\eta}{dt} = k_2(1-\eta).$$

Твердая фаза исчезает при глубине превращения  $\eta'$

$$B_{\text{ТВ}} = 0 = B_0(1-\eta') - B_0 a(1-\mu)\eta', \quad \eta' = \frac{1}{a(1-\mu) + 1}. \quad (2)$$

В этот момент  $k_1 + k_m \eta' = k_2(1-\eta')$ .

Уравнение (1a) при интегрировании дает

$$k_m t = \ln \frac{k_1 + k_m \eta}{k_1}. \quad (3)$$

Кинетические кривые, вычисленные по уравнению (3), имеют ярко выраженную S-образную форму (при значении  $a(1-\mu)(k_2 - k_1) > k_1$ ).

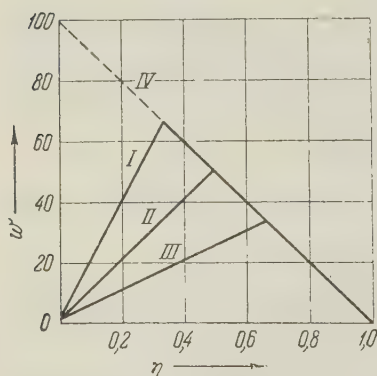


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнению (1) при  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 100$ ,  $\mu = 0,9$ . Параметр  $a$  равен для I 20, для II 10 и для III 5. Прямая IV проведена по уравнению реакции 1-го порядка

Характерный вид имеет зависимость скорости от глубины превращения (рис. 1), вычисленная по уравнению (1) и классическому уравнению реакции 1-го порядка. Максимальная скорость достигается в этом случае в точке полного растворения при  $\eta = \eta'$ .

В том случае, когда конденсированные продукты разложения могут выступать в качестве катализаторов, выражение для суммарной скорости реакции надо записать следующим образом:

$$\begin{aligned}-\frac{dB}{dt} &= \frac{1}{1-\mu} \frac{dA}{dt} = \\ &= k_1 C_{B_{\text{ТВ}}} v_{\text{ТВ}} + k_2 C_{B_{\text{Ж}}} v_{\text{Ж}} + k_3 C_{B_{\text{Ж}}} C_{A_{\text{Ж}}} v_{\text{Ж}} = \\ &= k_1 B_{\text{ТВ}} + k_2 B_{\text{Ж}} + k_3 B_{\text{Ж}} C_{A_{\text{Ж}}};\end{aligned}$$

$C_{A_{\text{Ж}}}$  — концентрация катализатора в жидкой фазе;  $C_{A_{\text{Ж}}} = \alpha A / v_{\text{Ж}}$ ;  $\alpha$  — доля катализатора в конденсированных продуктах реакции;

$$v_{\text{Ж}} = B_{\text{Ж}} + A = A(1 + a), \quad C_{A_{\text{Ж}}} = \frac{\alpha}{1 + a}.$$

Таким образом, скорость реакции до момента полного растворения в случае катализа конечными конденсированными продуктами будет определяться выражением

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 + \left[ k_2 a (1 - \mu) + \frac{k_3 a (1 - \mu) a}{1 + a} - k_1 a (1 - \mu) - k_1 \right] \eta, \quad (4)$$

$$k_2 a (1 - \mu) + \frac{k_3 a (1 - \mu) a}{1 + a} - k_1 a (1 - \mu) - k_1 = k'_m;$$

$k'_m$  — величина, зависящая только от температуры и постоянная в процессе разложения при  $t = \text{const}$ . Следовательно, и в случае катализа конечными конденсированными продуктами получается выражение, аналогичное

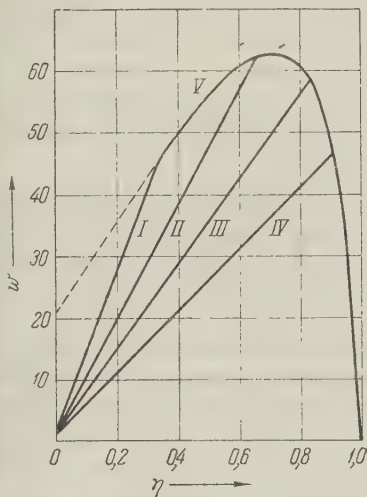


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнению (4) при  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 20$ ,  $k_3 a = 100$ ,  $\mu = 0,9$ . Параметр  $a$  равен для I 20, для II 5, для III 2, для IV 1. Кривая V проведена по уравнению (5) для реакции в жидкой фазе

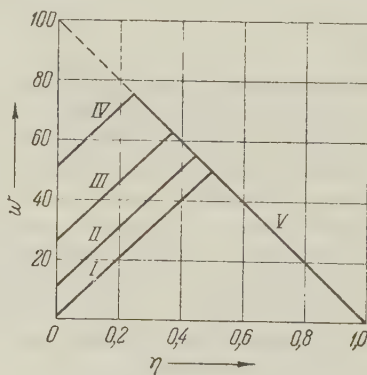


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнению (6) при  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 100$ ,  $\mu = 0,9$ ,  $a = 10$ . Отношение  $T/B_0$  для прямых I, II, III, IV соответственно равно 0; 0,01; 0,025; 0,050. Прямая V проведена по уравнению реакции 1-го порядка

уравнению (1) для реакций, протекающих по закону первого порядка:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 + k'_m \eta. \quad (4a)$$

Уравнение (4a) отличается от (1a) иным значением  $k_m$ .

После момента полного растворения которое наступает также при  $\eta = \frac{1}{a(1-\mu)+1}$ , процесс разложения подчиняется уравнению, полученному ранее (4) для случая автокаталитического разложения жидких в.в. в условиях переменного объема конденсированной фазы:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_2 (1 - \eta) + k_3 a (1 - \mu) \frac{\eta (1 - \eta)}{1 - \mu \eta}. \quad (5)$$

Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнениям (4) и (5), представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что максимальная скорость реакции может лежать в точке полного растворения исходного вещества или позже, при протекании реакции уже в отсутствие твердой фазы.

Значительный интерес представляет влияние примесей, даже химически инертных, которые могут увеличивать скорость разложения в.в., переходя часть его в жидкую фазу (в том случае, если температура эвтектики системы исходное в.в. — инертная добавка лежит ниже температуры опыта).



Скорость разложения и в этом случае будет равна сумме скоростей в твердой и жидкой фазах (в твердой и жидкой фазах протекают мономолекулярные реакции)

$$W = k_1 C_{B_{TB}} v_{TB} + k_2 C_{B_{ж}} v_{ж} = k_1 B_{TB} + k_2 B_{ж},$$

$T$  — инертная добавка;

$$v_{ж} = A + B_{ж} + T, \quad A = B_0(1 - \mu)\eta,$$

$$B_{ж} = B_0(1 - \mu)a\eta + Ta, \quad B_{TB} = B_0 - B_0\eta - B_0(1 - \mu)a\eta - Ta,$$

где  $a = \frac{B_{ж}}{A + T}$  (растворимость вещества  $B$  в  $T$  и в смесях  $A + T$  постоянна)

Скорость реакции как функция глубины превращения может быть записана следующим образом:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 + (k_2 - k_1) \frac{T}{B_0} a + \underbrace{[(1 - \mu)a(k_2 - k_1) - k_1] \eta}_{k_m}. \quad (6)$$

Таким образом, и в этом случае скорость разложения прямо пропорциональна глубине превращения до момента полного растворения, после которого падает по закону 1-го порядка, а начальная скорость прямо пропорциональна количеству добавки или примеси и растворимости в ней исходного в. в. (рис. 3).

В том случае, когда растворимость в. в. в инертной добавке и в продуктах реакции различна, легко получить соответствующую зависимость растворимости от состава системы и воспользоваться ею при выводе уравнения (6).

В точке полного растворения исходного вещества в продуктах реакции исчезает твердая фаза и изменяется закон протекания реакции. Известно, что для идеальных систем

$$\ln N = - \frac{\lambda (T_{пл} - T)}{RT_{пл}T},$$

где  $N$  — молярная доля растворенного вещества;  $\lambda$  — теплота плавления;  $T_{пл}$  — температура плавления;  $T$  — температура опыта. Следовательно на основании уравнения (2) глубина превращения, при которой происходит полное растворение, уменьшается с повышением температуры по закону

$$\eta' = \frac{1 - N}{1 - \mu N} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\lambda (T_{пл} - T)}{RT_{пл}T}\right)}{1 - \mu \exp\left(-\frac{\lambda (T_{пл} - T)}{RT_{пл}T}\right)}.$$

Таким образом, при предположении об установлении термодинамического равновесия твердая — жидкая фаза в системе разлагающееся взрывчатое вещество — продукты реакции удалось получить уравнения, которые описывают в основном явления, наблюдающиеся при термическом разложении в. в. при  $t$  ниже температуры плавления.

Необходимо отметить, что в реальных системах могут наблюдаться более сложные случаи, связанные со сложным механизмом протекания химической реакции распада. Однако всегда необходимо рассматривать возможность прогрессивного растворения исходного в. в. в продуктах реакции с соответствующим изменением кинетических законов протекания реакции.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
29 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Farmer, J. Chem. Soc., **117**, 1603 (1920). <sup>2</sup> C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **119**, 721 (1921) <sup>3</sup> C. E. H. Bawn, Chemistry of the Solid State, London, 1955, p. 25  
<sup>4</sup> Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов, ДАН, **121**, 6 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

**КИНЕТИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАТАЛИЗА ПРИ КОНТРОЛЕ  
ХЕМОСОРБЦИЕЙ**

Экспериментальные работы последних лет принесли много подтверждений роли электронных факторов в катализе и существования в окислительно-восстановительных реакциях на полупроводниках (п-пр.) своеобразных электронных механизмов. Однако в рамках существующих концепций невозможно дать свободное от противоречий объяснение ряда явлений, наблюдаемых в кинетике этих реакций. Это сделало желательным рассмотрение последней без произвольных допущений о наличии во всех случаях катализаторов примесной проводимости и об участии в хемосорбции и катализе одних лишь свободных носителей тока — дырок и электронов.

В дальнейшем мы будем считать, что:

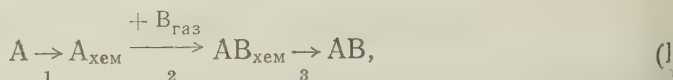
1) П-пр., применяемые в катализе, могут находиться во время реакции в области собственной, вырожденной и примесной проводимости и притом как электронной  $N$ , так и дырочной  $P$  (<sup>1, 2</sup>).

2) В элементарном акте катализа могут участвовать преимущественно: нормальные частицы решетки, ее примеси, дефекты структуры и носители тока. В зонной модели этому соответствует возможность участия в катализе: а) связанных электронов верхних уровней валентной зоны ( $Val$ ); б) дырок  $\oplus$ ; в) незанятых уровней ( $L$ ) низа зоны проводимости и г) ее свободных электронов  $\ominus$ ; д) донорных ( $d$ ) и е) акцепторных ( $a$ ) примесных уровней решетки, а также  $d^+$  и  $a^-$ ; ж) поверхностных уровней Тамма ( $mp$ ), з) уровней веществ, растворенных в приповерхностном слое или адсорбированных на поверхности, обладающих акцепторными или донорными свойствами (<sup>1</sup>).

3) Часть энергии связи молекул с поверхностью имеет ковалентный характер и разность энергии уровней, между которыми происходит переход электрона при хемосорбции, представляет только часть ее теплоты.

По законам стадийной кинетики своеобразие механизма п-пр. катализа может проявляться в кинетике при контроле диффузией или отводом тепла. Эти проявления должны быть особенно характерными при кинетическом режиме, соблюдение которого предполагается при последующих рассуждениях. Специфика п-пр. катализа может проявляться в участии определенных элементов структуры и электронных уровней, характерных для п-пр., и в локализации электрона или дырки на адсорбированной молекуле ( $AV^-$ ,  $AB^+$  и т. д.) (<sup>3</sup>). Для вывода отправных кинетических уравнений надо составить выражения для равновесной концентрации  $C^*$  переходного комплекса ( $[K]$ ) через концентрации активных центров, свободных и адсорбированных молекул с учетом возможности изменения энергий образования  $[K]$  с заполнением из-за неоднородности и взаимодействия (<sup>4</sup>). При этом следует учитывать дополнительные равновесия распределения электронов между разными уровнями и заряджение поверхности, приводящее к появлению дополнительного «диффузионного» потенциала  $V_D$ , который с поправкой на дипольный момент находится по изменению работы выхода  $\Delta\phi$ . Для сохранения привычной формы закона действующих масс и прочих закономерностей термодинамики химических равновесий для процессов, сопровожда-

дающихся электронными переходами внутри решетки и на ее поверхность достаточно заменить в отправных выражениях гиббсовы химические потенциалы  $\mu$  на электрохимические потенциалы  $\eta = \mu + V$  ( $V$  — электрический потенциал) <sup>(5)</sup>. Равновесие  $[K]$  отличается от обычных химических равновесий заменой в энтропийном множителе одной из статистических сум интегралом по пути перехода. Это позволяет распространить вывод Шоттки на равновесие образования  $[K]$  гетерогенного катализа. Рассмотрим не обратимый процесс  $A + B \rightarrow AB$ , протекающий по схеме



в котором контролирующей может быть любая из стадий.

Ряд особенностей кинетики п-пр. катализа обнаруживается уже в простейшем случае реакции, протекающей под контролем хемосорбции одного из исходных веществ, например  $A$ . Состав  $[K]$  определится конечным результатом этой стадии и типом активных центров, участвующих в адсорбции. Так, при конечном результате  $A_{\text{хем}}^-$  для кинетики пути достижения этого результата:  $A + tm^-$ ;  $A + tm^-$ ;  $A + d$  и  $A + Val$  неравноценны. Для группы  $i$ -х одинаковых участков скорость может быть выражена уравнением

$$w_i = -dn_{A_i}/dt = -bd[A]_i/dt = bd[AB]/dt = \nu s K_i^+ [X_i] [A], \quad (1)$$

где  $n_A$  — число молекул  $A$  в объеме;  $[A]$  — их концентрация;  $[AB]$  — то же для молекул продукта реакции. В коэффициент  $b$  входит отношение поверхности  $s$  к объему реактора;  $\nu$  — частота превращения  $[K]$  в совершенно хемосорбированные молекулы;  $[X_i]$  — концентрация  $i$ -х центров, входящих в  $[K]$ ;  $K_i^+$  — константа равновесия  $[K]$  из уравнения (2а):

$$K_i^+ = \exp \left[ (RT)^{-1} \left( -F_{i(\Delta V=0)}^+ - e\Delta V_i^+ \pm e \sum \Delta V \right) \right] = \exp \left[ (RT)^{-1} \left( -F_i^+ \right) \right] = K_{oi}^+ M_v, \quad (2a)$$

где

$$M_v = \exp \left[ (RT)^{-1} \left( e\Delta V_i^+ \pm e \sum \Delta V \right) \right]. \quad (2b)$$

Здесь  $F_i^+ (\Delta V = 0)$  — свободная энергия образования  $[K]$  при  $\Delta V = 0$ ;  $\Delta V_i^+$  — электрический потенциал поверхности, обусловленный  $[K]$ , а  $\sum \Delta V$  — он же созданный всеми совершенно адсорбированными молекулами. Знак  $\sum \Delta V$  может совпадать или не совпадать со знаком  $\Delta V_i^+$ . Пока  $[K]$  — единственный источник заряжения  $e \sum \Delta V = 0$ , но при  $\Delta F^+ \gg RT$   $e\Delta V_i^+$  очень мало, и поэтому в уравнении (2)  $M_v$ , выражающее влияние заряженности на скорость, близко к единице. Заряжение при завершённой хемосорбции — одна из причин роста наблюдаемой энергии активации  $E$  и самоторможения. По нашим данным, для куммулятивной хемосорбции типична линейная зависимость  $\Delta \phi$  от  $\theta$ , т. е.

$$e\Delta \phi \cong \lambda \theta, \quad (3a)$$

а для деплетивной адсорбции, кроме самого начала, логарифмическая зависимость <sup>(6)</sup>

$$e\Delta \phi \cong \lambda \ln \theta. \quad (3b)$$



Приняв  $\Delta V = \Delta \varphi$  и подставив  $\Delta \varphi$  из (3а) и (3б) в (2), получаем

$$M_v^{\#} \cong e^{-\alpha' \theta} = e^{-\alpha q}; \quad (4a)$$

$$M_v^{\#} \cong \theta^{-\alpha'} = \beta q^{-\alpha'}, \quad (4б)$$

где  $\alpha' = \lambda / RT$ ;  $\alpha' / \alpha' = q_{\sim}$  и  $\beta = q_{\sim}'$ . Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\omega_i = \nu s K_{oi}^{\#} [X_i] [A] M_v. \quad (1a)$$

При постоянстве всех множителей, кроме  $M_v$ , уравнения (4а) и (4б) соответствуют дифференциальным уравнениям кинетики хемосорбции и отталкивания на неоднородных поверхностях с равномерным и экспоненциальным распределением  $\rho(E)$  по  $E$  (7). При контроле хемосорбционной стадии через  $M_v$  на  $\omega_i$  по тому же закону, но с иными  $\lambda$  должны влиять компоненты реакции (В и АВ) и посторонние вещества (Y и Z) (при совпадении знака заряжения поверхности ими и [K]). Для всех веществ, кроме А,  $\theta$  может быть как неравновесным, так и равновесным. В последнем случае при линейной связи  $E$  с  $Q$  рост  $E$ , обусловленный адсорбцией,  $\Delta E$  можно выразить через  $P_{\text{равн}}$  (7)

$$\Delta E = -\gamma Q = \gamma RT \ln (P / \pi_0);$$

$$M_v^{\#} = \exp(-eV / RT) = (P / \pi_0)^{-\gamma} = (P / \pi_0)^{-1/n}. \quad (5)$$

При совпадении знаков  $\Delta \varphi$ , индуцируемых А, В и АВ, в (1а) появятся  $[B]^{-1/n_1}$  и  $[AB]^{-1/n_2}$ , а при противоположности знаков  $[B]^{1/n_1}$  и  $[AB]^{1/n_2}$ , несмотря на отсутствие В и АВ в переходном комплексе. Сходным образом могут появиться  $[Y]^{-1/n_3}$  и  $[Y]^{1/n_4}$  и т. д. Это особый адсорбционный тип положительного и отрицательного модифицирования (7, 8). Вхождение концентраций в (1а) в отрицательной степени возможно и на неоднородных поверхностях без заряжения за счет блокировки, но положительные степени с ускоряющим влиянием веществ, не участвующих в [K], специфичны для влияния на  $\omega_i$  через  $\Delta V$ . Столь же характерна взаимная компенсация тормозящего и ускоряющего действий веществ, несущих противоположные заряды. Электронные переходы с заряжением границ происходят и между твердыми фазами, поэтому там, где имеет место адсорбционное модифицирование, можно ожидать и микрогетерогенного модифицирования добавками, изменяющими электрический потенциал поверхности. При достаточно высокой дисперсности добавок уравнения должны напоминать (4а) и (4б). Для добавок, растворяющихся в решетке, с изменением  $\varphi$  (как например  $Me^+$  и  $Me^{3+}$ , вводимые в ZnO и NiO (9)) естественно ожидать объемного модифицирования, сходного по природе и знаку. Часть выводов, вытекающих из заряженности поверхности, применима и к металлам.

Рассмотрим вкратце кинетические зависимости, связанные с другими множителями (1а).  $K_{oi}^{\#}$  представляет произведение энтропийного  $\exp(+S^{\#}/R)$  и энтальпийного  $\exp(-E_0^{\#}/RT)$  членов.  $S_0^{\#}$  мало чувствительна к заряжению поверхности и к изменению энергии  $D$  и полярности связи.  $E_0^{\#}$  — энтальпия образования [K] при 0° K. При заданной величине  $D$  связей, разрывающихся и образующихся при реакции, тем ниже, чем больше полярность связей, зависящая от долей, приходящихся на кулоновский и перестановочный интегралы. В силу этого, кроме прямого влияния  $\Delta V$  на  $F_i^{\#}$ , должно иметь место изменение  $F_i^{\#}$ , вызванное влиянием заряжения и потенциальный рельеф, высота перевальной точки которого определяет  $E_0^{\#}$ . Заряжение поверхности влияет на полярность. При нейтральности [K] эти эффекты могут делаться основными. Частота  $\nu$  для заряженных [K] из-за туннельных переходов может отличаться от  $kT/h$  и изменяться с изменением  $D$ . Однако при приближенном рассмотрении основных закономер-



ностей этим можно пренебречь.  $\Delta V = V_D$  представляет разность электрических потенциалов внутри п-пр. и на его поверхности. При малом числе  $tm$  и уровней, созданных адсорбцией, концентрации заряженных частиц  $\oplus$ ,  $\ominus$ ,  $d^+$  и т. д. связаны с их концентрацией на поверхности через  $(\pm leV_D/RT)$  где  $l$  — число зарядов, и в кинетические уравнения можно прямо вводить соответствующие объемные концентрации. Эти последние связаны между собой и с концентрациями незаряженных частиц  $Val$ ,  $d$ ,  $a$  и т. д. рядом подвижных равновесий, которые все время поддерживаются. Поэтому по одному из  $[X_i]$  можно рассчитать все остальные. Напротив, при высокой концентрации  $tm$  и больших покрытиях поверхности  $[X_i]$  делается нечувствительной к состоянию объема п-пр., и поэтому следует прямо рассматривать поверхностные значения  $[X_{i1}]$ ,  $[X_{i2}]$ ,  $[X_{i3}]$ , которые также связаны между собою подвижными равновесиями. Нередко все частицы и дефекты кроме  $\ominus$  и  $\oplus$ , можно считать неподвижными и их концентрации непосредственно не зависящими от  $V_D$ . Даже в разбираемом простейшем случае контроля хемосорбцией  $A$  вхождение концентрации  $[X_i]$  вносит любопытные поправки в температурную зависимость  $\omega_i$ . Так, при  $X_i = \ominus$  и до достаточно малых температурах  $[X_i] \cong [d_0]^{1/2} \exp(-\Delta U_d/2RT)$ , где  $\Delta U_d$  — разность уровней  $L$  и  $d$ . При значительной ионизации  $d$  простая экспоненциальность будет нарушаться, и выше некоторых  $T$  наступит насыщение по  $\omega$  из-за полной ионизации с  $[X_i] = (d_0) = \text{const}$ . Выше или до достижения этих  $T$  начнет сказываться генерация электронов по схеме  $Val \rightarrow Val^+ + \ominus$ . Это может привести к  $[X_i] = [X_i]_{\text{собств}} + d = [X_i]_{\text{собств}} \cong [Val] \exp(-\Delta U/2RT)$ , где  $\Delta U$  — ширина запрещенной зоны.

На экспоненциальных отрезках  $[X_i] = f(T) \Delta U_d/2$  и  $\Delta U/2$  будут добавляться к  $E_{\text{ист}}$ , обусловленному  $E_{0i}^{\pm}$  и  $\sum \Delta V$ , и при росте  $T$  могут последовательно наблюдаться:  $E_{\text{набл}} = E_{\text{ист}} + \Delta U_d/2$ ;  $E_{\text{набл}}$ ;  $E_{\text{ист}} + \Delta U/2$  и снова  $E_{\text{ист}}$ . В зависимости от величины  $E_{\text{ист}}$  и условий эксперимента будет наблюдаться только часть этой общей кривой. При прямом участии в образовании  $A_{\text{хсм}}$   $d$ ,  $a$ ,  $tm$  и т. д.  $[X_i]$  может ослаблять зависимость  $\omega$  от  $T$ . К весьма своеобразным зависимостям  $E_{\text{набл}}$  от  $T$  приводит вхождение  $d^+$ ,  $a^-$ ,  $tm^-$  и т. д. Можно показать, что приведенные выше выводы о влиянии заряжения поверхности и типа активных центров применимы к широко неоднородным поверхностям с сохранением основных уравнений их теории.

Поступило  
4 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. З. Рогинский, Хим. и хим. пром., 2, 138 (1957). <sup>2</sup> О. В. Крылов, С. З. Рогинский, ДАН, 118, 526 (1958). <sup>3</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 26, 1463 (1952). <sup>4</sup> С. З. Рогинский, ЖФХ, 31, 2381 (1957); 32, 737 (1958).
- <sup>5</sup> W. Schottky, Zs. f. phys., 118, 539 (1942); Halbleiter Problem, I, Braunschweig, 1954, S. 139. <sup>6</sup> Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 124, 606 (1959). <sup>7</sup> С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948. <sup>8</sup> С. З. Рогинский, ЖФХ, 21, 1143 (1947); ДАН, 87, 1013 (1952). <sup>9</sup> Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, ДАН, 106, 859 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 183 (1957). <sup>10</sup> Вардеен, Phys. Rev., 7, 717 (1947).

Г. Д. САХАРОВ

# МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком А. Д. Сахаровым 16 II 1959)

Предлагается метод определения количества компонентов реакции, адсорбированных на катализаторе (в условиях стационарной реакции), который основан на изучении времени, необходимого для появления этих веществ на выходе из реактора.

Пусть каталитическая реакция  $A \rightarrow B + C$  протекает в проточной установке при постоянных условиях (температура и молярная скорость подачи  $V_0$ , моль/сек) и пусть мы в некоторый момент времени (примем этот момент за исходный) прекращаем подачу вещества  $A$ , в тот же момент и той же скоростью подачи  $V_0$  начинаем подавать то же самое исходное вещество, но меченое ( $A^*$ ). Тогда реакция  $A^* \rightarrow B^* + C$  будет проходить с той же скоростью всех отдельных стадий, что и реакция  $A \rightarrow B + C$ . Очевидно, что вследствие задержки на поверхности катализатора молекулы  $A^*$  и  $B^*$  будут появляться на выходе из реактора немного позднее, чем если бы они не адсорбировались и время их пребывания над катализатором  $\tau_k$  зависело бы только от  $V_0$  и изменения объема реактантов. Поэтому по скорости появления компонентов реакции на выходе из реактора можно судить об их концентрациях на поверхности  $A^*$ .

На рис. 1 на оси абсцисс отложено время  $\tau$ , а на оси ординат количество вещества  $A^*$ , выходящего в единицу времени из реактора ( $dA^*/d\tau$ ). Если обеспечена стационарность процесса и если можно пренебречь изотопным эффектом, то очевидно, что сумма веществ  $A^*$  и  $A$ , выходящих в единицу времени из реактора, должна быть равна  $V_0(1-y)$  (где  $y$  — доля превратившегося в конечные продукты исходного вещества). Что же касается величины  $dA^*/d\tau$ , то она, очевидно, лишь после прохождения некоторого времени станет равной  $V_0(1-y)$ . Вначале, когда с поверхности катализатора будет десорбироваться имеющееся там вещество  $A$ , количество вещества  $A^*$ , выделяющегося в единицу времени, будет на соответствующую величину меньше, чем  $V_0(1-y)$ . Заштрихованная площадь  $S_1$  численно равна количеству вещества  $A$ , десорбирующегося (после времени  $\tau_k$ ) в неизменном виде. Однако эта величина еще не равна тому стационарному количеству  $A$ , которое находилось на катализаторе в исходный момент, так как часть адсорбированного вещества  $A$  превращается на катализаторе в  $B$  и  $C$ .

Скорость реакции равна  $V_0y$ . Скорость десорбции вещества  $A$  в неизменном виде с выходом из реактора равна отрезку  $ab$  на рис. 1.

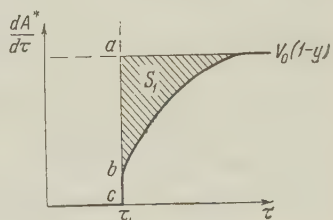


Рис. 1

\* Время контакта  $\tau_k$  можно определить экспериментально. Для этого нужно в реакционную смесь добавить следы какого-либо устойчивого и неадсорбирующегося в условиях реакции вещества и заметить время его появления на выходе из реактора.

Мы знаем, что (по прохождении некоторого большого промежутка времени) все молекулы А удалятся с поверхности. Но если можно пренебречь изотопным эффектом, то скорости всех отдельных стадий каталитического процесса, а следовательно, и соотношение этих скоростей не будут меняться по мере того, как вещество А будет все больше уступать место на поверхности веществу А\*. Поэтому отношение числа десорбировавшихся (и достигших выхода из реактора) молекул А к числу прореагировавших молекул А будет равно отношению скорости десорбции к скорости реакции в момент  $\tau_k$ .

Поэтому можно сказать, что количество вещества А, находящегося на катализаторе в исходный момент ( $M_A$ ), во столько раз больше  $S_1$ , во сколько  $[(ab) + V_0 y]$  больше скорости десорбции А (с выходом из реактора).

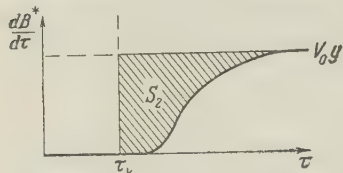


Рис. 2

Следовательно, количество вещества А, находящегося в адсорбированном состоянии в условиях стационарной реакции, равно

$$M_A = \frac{(ab) + V_0 y}{(ab)} S_1 = \frac{V_0 - (bc)}{(ab)} S_1.$$

Аналогично можно определить количество продукта реакции В на поверхности (рис. 2).

Сумма веществ В + В\*, выделяющихся из реактора в единицу времени, остается все время постоянной и равной  $V_0 y$  (при тех же условиях, как в первом случае), но вещество В\* появляется на выходе реактора с запозданием. Это запоздание вызвано тем, что требуется время как для превращения А\* в В\*, так и для десорбции В\*.

Область  $S_2$  на рис. 2 численно равна сумме вещества В, находящегося в исходный момент в адсорбированном состоянии ( $M_B$ ), и вещества А, находившегося в исходный момент в адсорбированном состоянии, затем превратившегося в В. Этот второй член суммы нам уже известен. Он равен  $\frac{V_0 y}{(ab)} S_1$ . Таким образом, предлагаемый метод применим также для определения поверхностных концентраций продуктов реакции

$$M_B = S_2 - (M_A - S_1) = S_2 - \frac{V_0 y}{(ab)} S_1.$$

Величины  $M_A$  и  $M_B$  относятся ко всей навеске катализатора. Поэтому необходимо, чтобы условия (объемные концентрации) в начале и в конце реактора различались не сильно. В случае малых  $y$  это получается само собой. Если нужно изучить процесс при каком-либо большем значении  $y$ , то можно пропускать через реактор смесь состава, соответствующего  $y$  и вести реакцию до глубины превращения, равной  $y + \Delta y$ .

Мы предполагали, что влиянием изотопного эффекта можно пренебречь. Для проверки этого допущения нужно провести два измерения: один раз при вытеснении немеченого вещества меченым; другой раз — наоборот. Если полученные результаты окажутся совпадающими, значит изотопный эффект можно пренебречь.

Поступило  
16 II 1959

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ТАТЕВСКИЙ и Ю. Г. ПАПУЛОВ

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФОРМУЛЫ  
ДЛЯ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКАНОВ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 14 II 1959)

В работе Паркса и Парра (1) было выведено уравнение для полной электронной энергии молекулы, основанное на представлении электронной части волновой функции как линейной комбинации антисимметричных вихревых электронных волновых функций:

$$E_e = \sum_I I_I + \sum_J \sum_{I \neq J} (J_{IJ} - K_{IJ}), \quad (1)$$

$$I_I = \iint \Lambda_I^*(1, 2) H^0(1, 2) \Lambda_I(1, 2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2)$$

$$J_{IJ} = \iiint \Lambda_I^*(1, 2) \Lambda_J^*(3, 4) \left[ \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{14}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{24}} \right] \times \\ \times \Lambda_I(1, 2) \Lambda_J(3, 4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4, \quad (3)$$

$$K_{IJ} = \iiint \Lambda_I^*(1, 2) \Lambda_J^*(3, 4) \left[ \left( \frac{e^2}{r_{13}} \right) \Lambda_I(3, 2) \Lambda_J(1, 4) + \left( \frac{e^2}{r_{14}} \right) \Lambda_I(4, 2) \Lambda_J(3, 1) + \right. \\ \left. + \left( \frac{e^2}{r_{23}} \right) \Lambda_I(1, 3) \Lambda_J(2, 4) + \left( \frac{e^2}{r_{24}} \right) \Lambda_I(1, 4) \Lambda_J(3, 2) \right] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4. \quad (4)$$

Здесь  $\Lambda_I(1, 2)$  и т. д. — антисимметризованная полная функция соответствующей электронной пары (1, 2), образующей  $I$ -ю связь,

$$H^0(1, 2) = H_N(1) + H_N(2) + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad H_N(\zeta) = T(\zeta) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha \zeta}}; \quad (5)$$

числа 1, 2 и т. д. обозначают электроны, индексы  $\alpha$  — ядра;  $T(\zeta)$  — оператор кинетической энергии  $\zeta$ -го электрона;  $r_{ij}$  и  $r_{\alpha \zeta}$  — соответствующие расстояния между частицами;  $e$  — заряд электрона. Очевидно, что

$$\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha \zeta}} = \frac{Z_{I\alpha} e^2}{r_{I\alpha \zeta}} + \frac{Z_{I\beta} e^2}{r_{I\beta \zeta}} + \sum_{J, J \neq I} \frac{Z_{J\gamma} e^2}{r_{J\gamma \zeta}},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — индексы ядер  $I$ -й связи, а  $\gamma$  — остальных ядер. Запишем

$$I_I = I_I^0 + \sum_{J, J \neq I} \Delta_{JI}, \quad (6)$$

где

$$I_I^0 = \iint \Lambda_I^*(1, 2) H_I^0(1, 2) \Lambda_I(1, 2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$\Delta_{JI} = \iint \Lambda_I^*(1, 2) \left[ \frac{Z_{J\gamma} e^2}{r_{J\gamma 1}} + \frac{Z_{J\gamma} e^2}{r_{J\gamma 2}} \right] \Lambda_I(1, 2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$H_I^0(1, 2) = T(1) + T(2) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Z_{I\alpha} e^2}{r_{I\alpha 1}} - \frac{Z_{I\alpha} e^2}{r_{I\alpha 2}} - \frac{Z_{I\beta} e^2}{r_{I\beta 1}} - \frac{Z_{I\beta} e^2}{r_{I\beta 2}},$$



Чтобы получить полную энергию образования молекулы из атомов, необходимо к выражению (1) добавить энергию кулоновского отталкивания атомных остовов. Эту энергию можно представить в виде

$$E_n = \sum_I \frac{Z_{I\alpha} Z_{I\beta} e^2}{r_{I\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{I, J, I \neq J} \frac{Z_{I\alpha} Z_{J\beta}}{r_{I\alpha J\beta}}. \quad (7)$$

Выражение (7) пригодно для молекул, не содержащих циклов, которые рассматриваются ниже. Здесь  $Z_{I\alpha}$  и  $Z_{I\beta}$  — эффективные заряды остовов атомов  $\alpha$  и  $\beta$ , образующих  $I$ -ю связь,  $r_{I\alpha\beta}$  — расстояние между ядрами этих атомов;  $Z_{I\alpha}$  и  $Z_{J\beta}$  — эффективные заряды остовов атома  $\alpha$ , участвующего в  $I$ -й связи, и атома  $\beta$ , участвующего в  $J$ -й связи ( $I \neq J$ ), и притом не образующих связи между собой, а  $r_{I\alpha J\beta}$  — расстояние между ядрами этих атомов. Тогда полная энергия образования молекулы из атомов будет

$$E = E_e + E_n = \sum_I R_I + \sum_{I, J, I \neq J} R_{IJ}, \quad (8)$$

где

$$R_I = I_I^0 + \frac{Z_{I\alpha} Z_{I\beta} e^2}{r_{I\alpha\beta}}, \quad R_{IJ} = \frac{1}{2} \left( J_{IJ} - K_{IJ} + \frac{Z_{I\alpha} Z_{J\beta} e^2}{r_{I\alpha J\beta}} + 2\Delta_{IJ} \right). \quad (9)$$

Для алканов  $C_n H_{2n+2}$ , где имеются только связи СС и СН, уравнение (8) можно написать в виде

$$E_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{CC} R_{CC} + \sum_{CH} R_{CH} + \sum_{CC, CC} R_{CC, CC} + \sum_{CC, CH} R_{CC, CH} + \sum_{CH, CH} R_{CH, CH}, \quad (10)$$

где знаки СС и СН в первых двух суммах обозначают суммирование по всем связям СС (или СН) соответственно. Знаки СС, СС или СС, СН, или СН, СН в последних трех суммах обозначают суммирование по всем парам связей СС и СС, СС и СН или СН и СН соответственно. Легко видеть, что величины  $R_{CC, CC}$  можно разбить на следующие виды: 1) величины  $R'_{CC, CC}$ , относящиеся к двум связям СС, стоящим рядом, т. е. имеющим один общий атом С; 2) величины  $R''_{CC, CC}$ , относящиеся к двум связям СС, разделенным одной связью СС. Аналогично можно разбить на виды величины  $R_{CC, CH}$  и  $R_{CH, CH}$ . Тогда будем иметь:

$$\begin{aligned} \sum_{CC, CC} R_{CC, CC} &= \sum_{CC, CC} R'_{CC, CC} + \sum_{CC, CC} R''_{CC, CC} + \dots \\ \sum_{CC, CH} R_{CC, CH} &= \sum_{CC, CH} R'_{CC, CH} + \sum_{CC, CH} R''_{CC, CH} + \dots \\ \sum_{CH, CH} R_{CH, CH} &= \sum_{CH, CH} R'_{CH, CH} + \sum_{CH, CH} R''_{CH, CH} + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Ограничимся в правых частях уравнений (11) только выписанными членами и пренебрежем остальными, которые, как правило\*, заведомо меньше, чем выписанные. Примем, что углы в молекуле алкана строго тетраэдрические, а междиядерные расстояния связанных атомов точно равны для всех СС-связей между собой и для всех СН между собой. Тогда окажется, что все члены суммы  $\sum R'_{CC, CC}$ , точно так же как и члены в суммах  $\sum R'_{CC, CH}$  и  $\sum R'_{CH, CH}$ , равны между собой. Величины  $R''_{CC, CC}$ ,  $R''_{CC, CH}$ ,  $R''_{CH, CH}$  в зависимости от того, будут ли две соответ-

\* Однако не всегда — для некоторых поворотных-изомерных форм алканов отдельные из отброшенных в (11) членов могут быть сравнимы с каждым из предшествующих.

связи находятся в транс (t)- или в гаус (g)-положении друг к другу, будут принимать по два различных значения  $R_{CC,CC}^t$ ,  $R_{CC,CC}^g$ ,  $R_{CC,CH}^t$ ,  $R_{CC,CH}^g$ ,  $R_{CH,CH}^t$ ,  $R_{CH,CH}^g$  соответственно. Тогда из (10) получим

$$R_{C_nH_{2n+2}} = (n-1)R_{CC} + (2n+2)R_{CH} + y_{CC}R'_{CC,CC} + y_{CH}R'_{CC,CH} + y_{HH}R'_{CH,CH} + z_{CC}^tR_{CC,CC}^t + z_{CC}^gR_{CC,CC}^g + z_{CH}^tR_{CC,CH}^t + z_{CH}^gR_{CC,CH}^g + z_{HH}^tR_{CH,CH}^t + z_{HH}^gR_{CH,CH}^g, \quad (10a)$$

где  $(n-1)$ ,  $(2n+2)$ ,  $y_{CC}$ ,  $y_{CH}$ ,  $y_{HH}$ ,  $z_{CC}^t$ ,  $z_{CC}^g$ ,  $z_{CH}^t$ ,  $z_{CH}^g$ ,  $z_{HH}^t$ ,  $z_{HH}^g$  — числа соответствующего вида. Здесь принято также, что все  $R_{CC}$  равны между собой и все  $R_{CH}$  равны между собой, а также учтено, что число связей  $C$  в алкане  $C_nH_{2n+2}$  равно  $(n-1)$ , число связей  $CH$  равно  $(2n+2)$ .

Обозначим первичные атомы углерода  $C_1$ , вторичные  $C_2$ , третичные  $C_3$ , четвертичные  $C_4$ . Обозначим число связей  $C_i-C_j$  в алкане через  $n_{ij}$ . Для связей видов  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_3$  шесть атомов, окружающих каждую из таких связей, могут иметь два различных стабильных (шахматных) расположения. Обозначим одно из них индексом 1, а другое индексом 2. Тогда числа  $n_{22}$ ,  $n_{23}$ ,  $n_{33}$  распадутся на пары  $n_{22}^{(1)}$ ,  $n_{22}^{(2)}$ ,  $n_{23}^{(1)}$ ,  $n_{23}^{(2)}$ ,  $n_{33}^{(1)}$ ,  $n_{33}^{(2)}$ , причем

$$\begin{aligned} n_{22} &= n_{22}^{(1)} + n_{22}^{(2)} = n_{22}\alpha_{22} + n_{22}(1 - \alpha_{22}), \\ n_{23} &= n_{23}^{(1)} + n_{23}^{(2)} = n_{23}\alpha_{23} + n_{23}(1 - \alpha_{23}), \\ n_{33} &= n_{33}^{(1)} + n_{33}^{(2)} = n_{33}\alpha_{33} + n_{33}(1 - \alpha_{33}). \end{aligned} \quad (12)$$

Легко показать, что  $(n-1)$ ,  $(2n+2)$ ,  $y_{CC}$ ,  $y_{CH}$ ,  $y_{HH}$ ,  $z_{CC}^t$ ,  $z_{CC}^g$ ,  $z_{CH}^t$ ,  $z_{CH}^g$  могут быть все выражены через  $n_{ij}$ :

$$n-1 = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij}, \quad 2n+2 = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j} \right) n_{ij}; \quad (13)$$

$$y_{CC} = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{i-1}{2} + \frac{j-1}{2} \right) n_{ij}, \quad y_{CH} = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 [(4-i) + (4-j)] n_{ij}, \quad (14)$$

$$y_{HH} = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left[ \left( \frac{3-i}{2} \right) \left( \frac{4-i}{i} \right) + \left( \frac{3-j}{2} \right) \left( \frac{4-j}{j} \right) \right] n_{ij};$$

$$z_{CC} = \frac{1}{3} \left[ \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} (i-1)(j-1) + 2n_{22}^{(1)} - n_{22}^{(2)} - 2n_{23}^{(1)} + n_{23}^{(2)} + 2n_{33}^{(1)} - n_{33}^{(2)} \right],$$

$$z_{CC}^g = \frac{1}{3} \left[ 2 \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} (i-1)(j-1) - 2n_{22}^{(1)} + n_{22}^{(2)} + 2n_{23}^{(1)} - n_{23}^{(2)} - 2n_{33}^{(1)} + n_{33}^{(2)} \right],$$

$$z_{CH}^t = \frac{1}{3} \left[ \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} [(i-1)(4-j) + (j-1)(4-i)] - 4n_{22}^{(1)} + 2n_{22}^{(2)} + 4n_{23}^{(1)} - 2n_{23}^{(2)} - 4n_{33}^{(1)} + 2n_{33}^{(2)} \right], \quad (15)$$

$$z_{CH}^g = \frac{1}{3} \left[ 2 \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} [(i-1)(4-j) + (j-1)(4-i)] + 4n_{22}^{(1)} - 2n_{22}^{(2)} - 4n_{23}^{(1)} + 2n_{23}^{(2)} + 4n_{33}^{(1)} - 2n_{33}^{(2)} \right],$$

$$z_{\text{HH}}^t = \frac{1}{3} \left[ \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} (4-i)(4-j) + 2n_{22}^{(1)} - n_{22}^{(2)} - 2n_{23}^{(1)} + n_{23}^{(2)} + 2n_{33}^{(1)} - n_{33}^{(2)} \right]$$

$$z_{\text{HH}}^g = \frac{1}{3} \left[ 2 \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} (4-i)(4-j) - \right.$$

$$\left. - 2n_{22}^{(1)} + n_{22}^{(2)} + 2n_{23}^{(1)} - n_{23}^{(2)} - 2n_{33}^{(1)} + n_{33}^{(2)} \right].$$

Подставляя выражения (13) — (15) в (10а) и используя (12), получим

$$E_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} B_{ij}, \quad (16)$$

где постоянные  $B_{ij}$  имеют вид

$$B_{ij} = R_{\text{CC}} + \left( \frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j} \right) R_{\text{CH}} + \left( \frac{i-1}{2} + \frac{j-1}{2} \right) R'_{\text{CC, CC}} +$$

$$+ [(4-i) + (4-j)] R'_{\text{CC, CH}} + \left[ \left( \frac{3-i}{2} \right) \left( \frac{4-i}{i} \right) + \left( \frac{3-j}{2} \right) \left( \frac{4-j}{j} \right) \right] R'_{\text{CH, CH}} +$$

$$+ \frac{1}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} (i-1)(j-1) [R_{\text{CC, CC}}^t + 2R_{\text{CC, CC}}^g] +$$

$$+ \frac{1}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} [(i-1)(4-j) + (j-1)(4-i)] [R_{\text{CC, CH}}^t + 2R_{\text{CH, CH}}^g] +$$

$$+ \frac{1}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} (4-i)(4-j) [R_{\text{CH, CH}}^t + 2R_{\text{CH, CH}}^g] + f_{ij}, \quad (17)$$

причем величины  $f_{ij}$  равны нулю за исключением  $f_{22}$ ,  $f_{23}$  и  $f_{33}$ :

$$f_{22} = (\alpha_{22} - 1/3) [R_{\text{CC, CC}}^t - R_{\text{CC, CC}}^g - 2R_{\text{CC, CH}}^t + 2R_{\text{CC, CH}}^g + R_{\text{CH, CH}}^t - R_{\text{CH, CH}}^g]$$

$$f_{23} = -(\alpha_{23} - 1/3) [R_{\text{CC, CC}}^t - R_{\text{CC, CC}}^g - 2R_{\text{CC, CH}}^t + 2R_{\text{CC, CH}}^g +$$

$$+ R_{\text{CH, CH}}^t - R_{\text{CH, CH}}^g], \quad (18)$$

$$f_{33} = (\alpha_{33} - 1/3) [R_{\text{CC, CC}}^t - R_{\text{CC, CC}}^g - 2R_{\text{CC, CH}}^t + 2R_{\text{CC, CH}}^g + R_{\text{CH, CH}}^t - R_{\text{CH, CH}}^g]$$

Таким образом, уравнение для энергии образования алкана  $C_n H_{2n+2}$  при ведено к виду (16), совершенно аналогичному выведенному нами ранее (2), исходя из представлений о типах и видах связей  $\text{CC}$  и  $\text{CH}$ :

$$E_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} A_{ij}. \quad (19)$$

Уравнение (16) выведено в определенном приближении, из которого следует наличие некоторых зависимостей между постоянными  $B_{ij}$ . Эти вопросы будут обсуждены отдельно.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. M. Parks, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 28, № 2, 335 (1958). <sup>2</sup> В. М. Тетевский, ДАН, 75, № 6, 819 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. ТЮРИН

О КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ РОДИЕВОЙ ЧЕРНИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 II 1959)

Электрохимическое исследование поверхностных свойств родия начато Ф. Лунёвым<sup>(1)</sup>. Им сняты кривые заряжения родированной платины (1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HBr, KOH), установлена количественная зависимость сорбции ионов на электроде от его потенциала в интервале от обратимого водородного в данном растворе до обратимого кислородного (1 N NaCl + 0,02 N или 0,05 N HCl; 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,02 N и 0,05 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и показана явная аналогия в строении границы раздела электрод — раствор в случае родия и платины.

В настоящей работе с помощью метода кривых заряжения изучались поверхностные свойства родиевой черни.

Снятие кривых заряжения черни осуществлялось в соответствии с методикой, описанной в<sup>(2)</sup> (метод сетки). Родиевая чернь осаждалась формальдегидом из щелочного раствора RhCl<sub>3</sub> по методике<sup>(3)</sup>. Осадок черни промывался в токе дистиллата, затем, завернутый в частую платиновую сетку, обрабатывался попеременно анодной и катодной поляризацией в неоднократно сменявшихся растворах 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и вновь длительно промывался бидистиллатом. Все употреблявшиеся растворы готовились из дважды перекристаллизованных солей, дважды перегнанных кислот и бидистиллата.

На рис. 1\* изображены анодные кривые заряжения родиевой черни и родированной платины<sup>(1)</sup>. Последние для удобства совмещены с первыми по оси абсцисс (т. е. пересчитаны на то же, что и в случае черни, количество электричества). Такое построение приводит к почти полному совпадению соответствующих кривых родиевой черни и родированной платины. По-видимому, поверхностные свойства родиевой черни и родированной платины близки между собой.

С другой стороны, кривые заряжения дисперсного родия похожи на кривые заряжения платинированной платины<sup>(4)</sup>. Как в том, так и в другом случае кривые, снятые в кислых растворах, состоят из трех участков — водородного, двослойного и кислородного, а кривые, полученные в щелочном растворе, характеризуются непрерывным переходом водородного участка в кислородный. В пределах водородного участка процесс заряжения черни обратим (рис. 2), что указывает на приблизительную равновесность

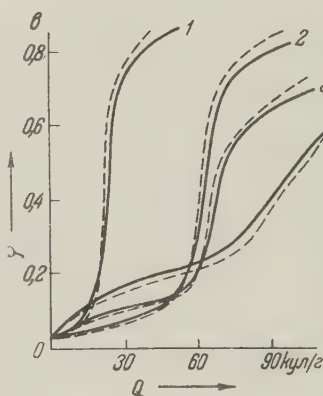


Рис. 1. Анодные кривые заряжения родиевой черни (сплошные линии) и родированной платины (пунктир), снятые в однонормальных HBr (1), HCl (2), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3) и KOH (4)

\* Все значения потенциала приводятся по обратимому водородному в том же растворе.



тех состояний, через которые проходит чернь при снятии ее кривых заряджения. В области окисления поверхности обратимость процесса заряджения нарушается и между кривыми анодного и катодного заряджения имеет место гистерезис, петля которого тем больше, чем положительнее потенциал, с которого начинается катодное заряджение. Укажем, что в отличие от родированной платины в случае родиевой черни в начале кислородной задержки кривой заряджения, снятой после длительной анодной обработки при выделении газообразного кислорода, отсутствует перескок потенциала, характерный для начала процесса разрушения фазового окисла (рис. 2 (1, 5, 6)). Наконец, энергия связи адсорбированного родием водорода зависит от природы электролита и, как и в случае платинированной платины, убывает в ряду  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ . Это видно из рис. 1, при переходе в указанном ряду электролитов слева направо водородные участки кривых заряджения заканчиваются при менее положительных потенциалах.

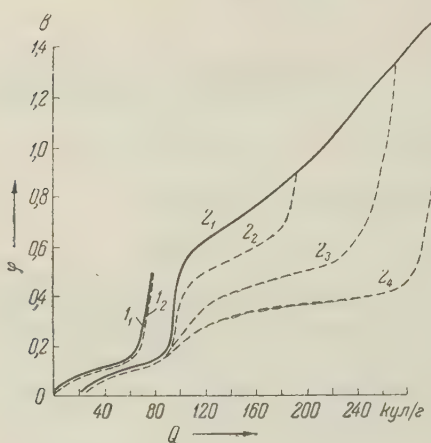


Рис. 2. Анодные ( $I_1$ ,  $I_2$ ) и катодные ( $I_3$ ,  $I_4$ ) кривые заряджения родиевой черни, снятые в  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ . Начало кривой  $I_1$  сдвинуто по оси абсцисс на 20 кулонов. Кривая  $I_4$  снята после 24-часовой анодной обработки черни при выделении кислорода

(рис. 1). Конец водородного участка кривой заряджения платины, снятой в  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ , лежит при  $+0,35$  в, начало кислородного — при  $+0,75$ — $0,80$  в (4). Таким образом, прочность связи водорода с поверхностью родиевой черни несколько меньше, чем с поверхностью платины, а окисление родия начинается при менее положительных потенциалах. Это же подтверждается сравнением кривых заряджения дисперсного родия и платинированной платины, полученных в других электролитах ( $1\text{N HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{KOH}$ ). Более подробно сопоставление поверхностных свойств родия и платины проведено А. Ф. Лунёвым (4).

Ниже приводятся данные по влиянию рН раствора и поверхностно-активных анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  на поверхностные свойства родиевой черни.

При изучении влияния иона йода чернь в течение 1 часа выдерживалась в подкисленном  $0,1\text{N}$  растворе  $\text{KJ}$ , через который непрерывно пропускать водород, промывалась в токе насыщенного водородом бидистиллата до отсутствия в промывных водах пробы на ион йода (по  $\text{AgNO}_3$ ), переносилась в сетку — электрод (2), а затем в  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$  снималась ее кривая заряджения. После снятия этой кривой потенциал черни доводился до значения  $+1,0$ — $+1,3$  в и чернь обрабатывалась анодно в течение 2—3 час с целью окислить адсорбированный ион йода. Количество перешедшего в раствор иона йодата определялось с помощью тиосульфата натрия (7). Затем в  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$  снималась кривая заряджения черни, подвергшейся указанной «очистке», вновь производилась анодная обработка черни и определение перешедшего в раствор иона йодата, опять снималась кривая заряджения и т. д. до тех пор, пока в растворе не перестает обнаруживаться ион йодата.

Таблица 1

$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_1/Q_2$	$Q_3/Q_2$
3,0	66,5	50,1	0,12	6,4
6,6	66,5	36,3	0,10	5,5
11,3	66,5	58,0	0,17	5,6
7,8	66,5	51,5	0,12	6,6
Среднее			0,13	

Результаты одной из серий приведены на рис. 3. Как и в случае платинированной платины <sup>(8)</sup>, «отравление» родиевой черни ионом йода проявляется в сокращении длины водородной части ее кривой заряжения и в сужении интервала ее потенциалов, а последовательная «очистка» приводит к полному восстановлению первоначальной формы кривой заряжения.

Результаты определения количества сорбированного иона йода, отнесенные к 1 г черни, даны в табл. 1 ( $Q_1$  кул/г). Через  $Q_2$  в таблице обозначена длина водородной задержки неотравленной черни (в кул/г), т. е. величина, пропорциональная количеству водорода, адсорбируемого свободной от иона йода поверхностью черни в интервале от обратимого водородного до потенциалов двослойного участка.  $Q_3$  измеряется разницей в длине водородных участков кривых «неотравленной» и «отравленной» ионом йода родиевой черни (на рис. 3 — разницей между 2), т. е. является величиной, пропорциональной количеству водорода, десорбированного с поверхности черни после ее «отравления» в растворе КJ (в кул/г).

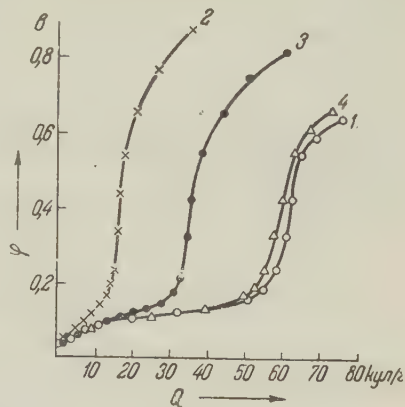


Рис. 3. Влияние иона йода на заряжение черни. 1 — неотравленная чернь, 2 — отравленная чернь, 3 — отравленная чернь после 1-й очистки, 4 — отравленная чернь после 6-й очистки. Электролит 1 N  $H_2SO_4$

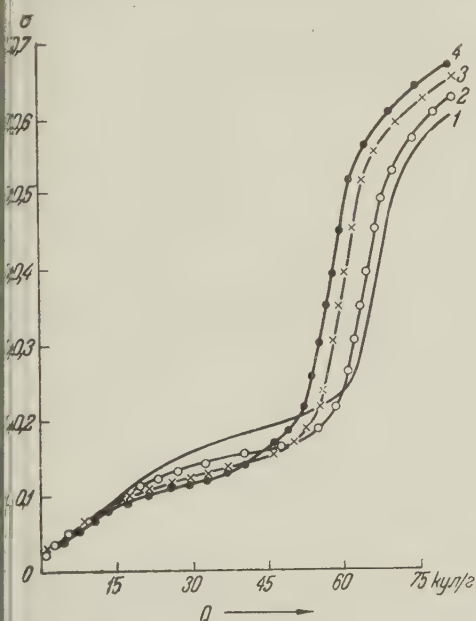


Рис. 4. Влияние pH электролита на заряжение черни. 1 — в  $1 \cdot 10^{-3}$  N  $H_2SO_4$  + 1 N  $Na_2SO_4$ ; 2 — в  $2 \cdot 10^{-2}$  N  $H_2SO_4$  + 1 N  $Na_2SO_4$ ; 3 — в 0,1 N  $H_2SO_4$  + 0,9 N  $Na_2SO_4$ ; 4 — в 1 N  $H_2SO_4$

си поверхностно-активного аниона приводит к увеличению этого эффекта. В целом наблюдаются закономерности, аналогичные полученным ранее на платинированной платине <sup>(8)</sup>.

Влияние pH изучалось в растворах  $H_2SO_4$  +  $Na_2SO_4$  с постоянной концентрацией сульфат-иона. Типичные данные приведены на рис. 4.

Среднее отношение  $Q_1/Q_2$  равно 0,13. С известным приближением это означает, что на 100 адсорбируемых атомов водорода приходится 13 адсорбируемых ионов йода. По <sup>(1)</sup>, покрытие поверхности родия водородом не превышает монослой, и, очевидно, количество адсорбированного йода недостаточно для монослойного покрытия поверхности, что согласуется с данными, полученными на платинированной платине <sup>(8)</sup>, железе <sup>(9)</sup> и свинце <sup>(10)</sup>.

Отношение  $Q_3/Q_1$  равно 5—7, и значит, 1 ион йода, находясь на поверхности, десорбирует 5—7 атомов водорода, т. е. при «отравлении» ионом йода проявляется «эффект дальнего действия», обнаруженный ранее при отравлении платины ртутью и другими отравителями <sup>(11)</sup>.

Как видно из рис. 1, в присутствии ионов хлора и брома в растворе сокращается длина водородной задержки кривой заряжения родиевой черни. Рост концентра-

С ростом рН электролита возрастает энергия связи адсорбированного водорода и несколько увеличивается длина водородного участка кривой заряжения родия. Изменение энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью металлического электрода при переходе от кислых к щелочным растворам, и наоборот, является довольно общей закономерностью (<sup>1, 4, 12, 13</sup>), однако резко выраженное влияние рН в пределах кислых растворов (рН от 0,7 до 4,2) наблюдается впервые. В случае других металлов (Р, Ir) вопрос о влиянии рН на адсорбционные свойства нуждается в дополнительном изучении.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. А. И. Шлыгину за постановку настоящего исследования.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

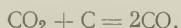
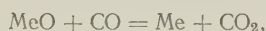
- <sup>1</sup> А. Ф. Лунёв, Канд. диссертация, ИФХ АН СССР, М., 1948. <sup>2</sup> Ю. А. Подвязкин, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **31**, 1305 (1957). <sup>3</sup> О. Лоев, Ber., **23**, 289 (1890). <sup>4</sup> А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, **3**, 791 (1935); А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. Медведовский, Acta Physicochim. URSS, **4**, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, в. 5, 77 (1936). <sup>5</sup> А. Н. Фрумкин, Усп. хим., **15**, 4, 385 (1946); **18**, 1, 9 (1949). <sup>6</sup> А. Д. Обручева, ЖФХ, **26**, 1742 (1952). <sup>7</sup> И. М. Кольтгоф, Е. В. Сендэл, Количеств. анализ, М.—Л., 1948, стр. 635. <sup>8</sup> А. Д. Обручева, ЖФХ, **32**, 2155 (1958). <sup>9</sup> З. А. Иофа, Г. В. Рождественская, ДАН, **91**, 1159 (1953). <sup>10</sup> А. А. Медведева, Я. М. Колотыркин, ЖФХ, **31**, 2668 (1957). <sup>11</sup> А. И. Шлыгин, Э. Разумовская, К. Розенталь, ЖФХ, **13**, 1079 (1939); Б. В. Эршлер, ЖФХ, **13**, 1092 (1939). <sup>12</sup> А. Д. Обручева, И. А. Рубинштейн, ДАН, **62**, 403 (1948). <sup>13</sup> В. Э. Паст, Канд. диссертация, М., 1956.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. С. ЛИСНЯК и член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

**ОБ УСКОРЯЮЩЕМ ВЛИЯНИИ ДОБАВКИ ПОТАША  
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ МАГНЕТИТА ГРАФИТОМ**

При восстановлении окислов металлов твердым углеродом одновременно протекают процессы восстановления окислов газообразной окисью углерода и газификация угля двуокисью углерода:



Известно, что добавки солей щелочных металлов могут ускорять восстановление окислов металлов как газообразными (1-3), так и твердыми восстановителями (4-6). Эти добавки также могут ускорять и реакцию газификации углерода (9, 10).

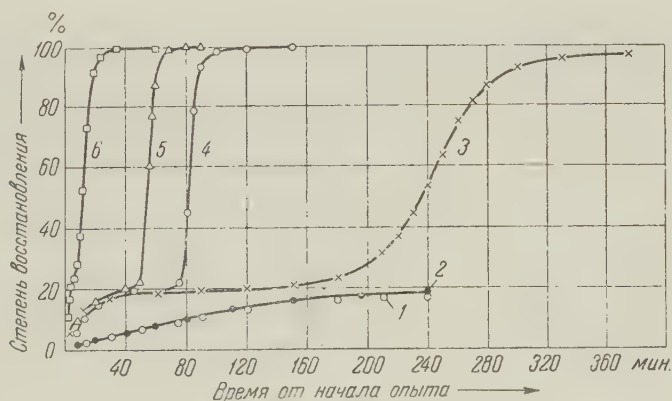


Рис. 1. Восстановление Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [графитом при 950° (1—3) и 1000° (4—6). 1, 4 — без добавок; 2, 5 — добавка в графит; 3, 6 — добавка в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

В этой связи важно установить, влияют ли добавки при восстановлении окислов металлов твердым углеродом на обе вышеупомянутые реакции, или одну из них в большей степени, чем на другую.

Для решения этого вопроса нами было исследовано влияние введения добавки K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, отдельно — сначала в окисел, а затем в графит. Введение добавки в окисел производилось следующим образом. Калий углекислый в количестве 2% по отношению к весу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> тщательно истирался окислом в ступке. Затем смесь прокаливалась в вакууме порядка 10<sup>-3</sup> мм ст. при 900° в течение 2 час. Графит прокаливался отдельно при таких же условиях, но без добавки. Подготовленные таким образом окисел и графит тщательно перемешивались в определенной пропорции и истирались.



Введение добавки в графит производилось аналогичным способом, только прокаливание добавки, в отличие от предыдущего случая, проводилось с графитом.

Для сравнения проводились опыты в отсутствие добавки. При этом окисел и графит предварительно раздельно прокаливались точно в таких же условиях.

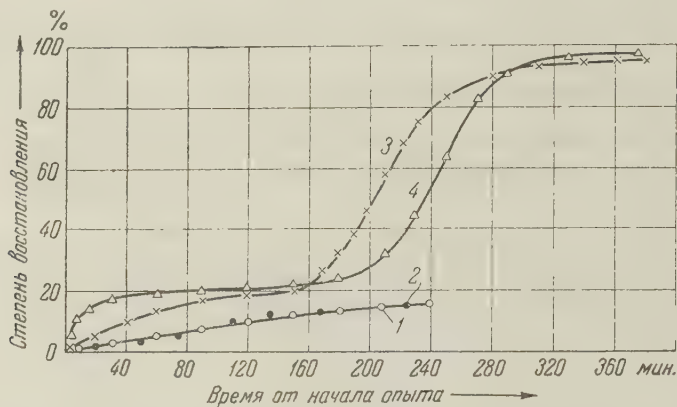


Рис. 2. Восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  графитом при  $950^\circ$ . 1 — без добавки; 2 — добавка прокаливалась с графитом при  $1000^\circ$ ; 3 — добавка прокаливалась с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $1000^\circ$ ; 4 — добавка прокаливалась с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $900^\circ$

Исходные материалы и методика исследования описаны в работе (6).

Как показывает рис. 1, при  $950^\circ$  скорость восстановления графитом с введенной в него добавкой была такой же, как и при восстановлении без добавки. Добавление же поташа к окислу приводило к существенному увеличению скорости процесса при этой температуре. Аналогичная картина наблюдалась и в случае восстановления при температуре  $1000^\circ$ .

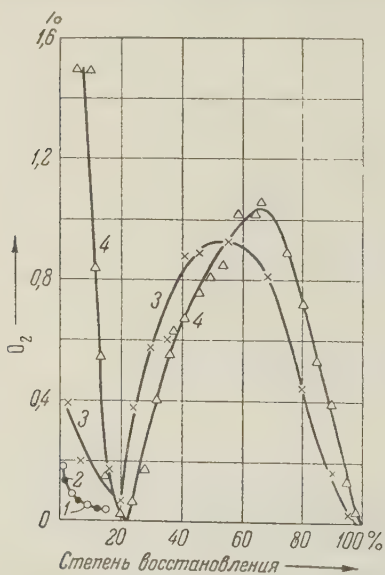


Рис. 3. Скорость восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  графитом при  $950^\circ$  (в процентах отнятого  $\text{O}_2$  в минуту). 1—4 — то же, что на рис. 2

Из рис. 2 и 3 видно, что и в случае предварительного прокаливания графита или окисла с введенными в них добавками поташа при  $1000^\circ$  в течение 4 час введение добавки в графит не меняло скорости восстановления; введение же добавки в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приводило к существенному увеличению скорости.

Специальными опытами установлено, что в случае прокаливания смеси  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\% \text{K}_2\text{CO}_3$  при  $900^\circ$  в вакууме в течение 2 час. с окислом остается 0,73%  $\text{K}_2\text{O}$ . Двуокись углерода, образующаяся от разложения  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , и часть  $\text{K}_2\text{O}$  улетучиваются.

При прокаливании  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\% \text{K}_2\text{CO}_3$  при  $1000^\circ$  в течение 4 час. окислом остается 0,25%  $\text{K}_2\text{O}$ .

Как известно,  $\text{K}_2\text{O}$  обладает заметной летучестью, и при прокаливании и восстановлении часть молекул адсорбируется на реакционной поверхности восстанавливаемого окисла. В результате этого процесса изменяется концентрация электронного и дырочного газов в кристаллах, которые в

...являют функции свободных положительных и отрицательных валентностей (7), а тем самым изменяется реакционная способность окисла.

В нашей лаборатории проведены опыты, показывающие уменьшение кажущейся энергии активации реакции восстановления ильменита в присутствии  $K_2O$  с 16000 кал/моль без добавки до 13200 кал/моль с добавкой поташа (8).

В случае прокаливания графита с  $K_2CO_3$  при 900 и 1000° происходит разложение  $K_2CO_3$  на  $K_2O$  и  $CO_2$ . При этом все количество  $K_2O$  улетучивается, а  $CO_2$  либо полностью, либо отчасти взаимодействует с графитом с образованием  $CO$ . Таким образом, при прокаливании  $K_2CO_3$  с графитом при 900—1000° в вакууме восстановительная способность графита не изменяется. Последнее обстоятельство, на первый взгляд, находится в противоречии с имеющимися литературными данными по взаимодействию солей калия с графитом (9-13). Однако это объясняется тем, что условия проведения взаимодействия  $K_2O$  с графитом в нашем случае отличаются от условий исследования этого взаимодействия другими авторами.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно заключить, что добавка  $K_2CO_3$  при восстановлении  $Fe_3O_4$  графитом в вакууме оказывает влияние на взаимодействие окиси углерода, которая и является восстановителем, с кислородом решетки окисла, а не на реакцию газификации  $C + CO_2 = 2CO$ .

Институт металлургии  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
16 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. В. Гельд, О. А. Есин, ДАН, 73, 541 (1950). <sup>2</sup> П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Серебrenников, Тр. Уральск. политехнич. инст., сборн. 49, 61 (1954). <sup>3</sup> Н. В. Мухин, В. В. Михайлов, Тр. Уральск. политехнич. инст., сборн. 49, 159 (1954). <sup>4</sup> Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, М. Г. Журавлева, Д. Авербух, С. С. Лисняк, В. Н. Богословский, Бюлл. Центр. инст. форм. черной металлургии, № 18, 10 (1958); Тр. Инст. металл. Уральск. фил. АН СССР, 22, 9 (1958). <sup>5</sup> Б. Д. Авербух, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 30, № 8, 1739 (1956). <sup>6</sup> С. С. Лисняк, Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, ДАН, 116, № 4, 656 (1957). <sup>7</sup> Ф. Ф. Волкенштейн, Усп. хим., 27, № 11, 1304 (1958). <sup>8</sup> В. К. Антонов, Тр. Инст. хим. Уральск. фил. АН СССР, в. 2, 81 (1958). <sup>9</sup> Н. S. Taublog, H. A. Gillette, J. Am. Chem. Soc., 43, 2055 (1921). <sup>10</sup> И. Е. Ададуров, Б. А. Григорьев, ЖПХ, 9, 1751 (1936). <sup>11</sup> K. Fredenhagen, H. Suck, Zs. anorg. u. phys. Chem., 178, 353 (1929). <sup>12</sup> E. Berl, Trans. Farad. Soc., 34, 1040 (1938). <sup>13</sup> A. Schleede, M. Wellmann, Zs. f. phys. Chem., 18, 1 (1932).

Академик АН УССР О. С. ВЯЛОВ и Л. С. ПИШВАНОВА

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФАУНЕ НИЖНЕГО ТОРТОНА ПОДОЛИИ

Настоящая заметка посвящена описанию чрезвычайно интересного обнажения нижнего тортон, в котором было установлено наличие палеонтологических остатков, до сих пор еще не описывавшихся в пределах западных областей УССР,— раковин хетеростегин и норок высших ракообразных. Хетеростегины, образующие массовые скопления, были обнаружены О. С. Вяловым и изучены Л. П. Пишвановой, которой принадлежат также все определения фораминифер, приведенные в настоящей статье. Вывод о природе развитых здесь переплетающихся столчатых песчаных стяжений как об остатках норок ракообразных и общее подразделение на горизонты были сделаны О. С. Вяловым (1). В дальнейшем оба автора более детально описали разрез.

Обнажение (Николаевский карьер) находится у самого шоссе, идущего из Львова в Стрый, перед г. Николаевом, примерно в 30 км к югу от Львова, при спуске с плато к р. Зубже. В нем вскрывается почти вся толща песчаников нижнего тортон, кроме самых ее низов. Выделяются следующие фаунистические горизонты (снизу вверх):

1. Мшанковый горизонт (4 м). Косослоистые неплотные песчаники внизу и плотные выступающие карнизом в верхней части, с огромным количеством разнообразных мшанок. Обнаружены довольно многочисленные фораминиферы, среди которых преобладают дискорбисы и цибидидесы \* *Globulina gibba* Orb. (++) , *Polymorphina communis* Orb. (++) , *Cristellaria calcar* (Orb.) (+) , *Discorbis platyomphala* (Reuss) (+++) , *D. stellata* (Reuss) (+++) , *D. squamula* (Reuss) (+++) , *Cassidulina oblonga* Reuss (++) , *Rotalina ex gr. beccarii* (L) (++) , *Globigerina ex gr. bulloides* Orb (++) , *Gl. altispira* Cushman et Jarv. (++) , *Candorbulina universa* (Orb.) (++) , *Cibicides lobatulus* (W. et J.) (+++) , *C. boueanus* (Orb.) (+++) , *C. du templei* (Orb.) (++) , *Nonion boueanus* (Orb.) (++) , *Elphidium macellum* (F. et M.) (++) . Хотя помимо мшанок в этом горизонте имеется большое количество остатков серпулид, а также и другие формы, все же он выделяется именно особенным развитием Bryozoa.

2. Серпулевый горизонт (7 м). Косослоистые песчаники, в которых можно наблюдать множество мелких слегка изогнутых известковых трубчатых серпулид, различно ориентированных (*Serpula gregalis* Eichw., *Ditrup cornea* L.). Кроме того, в них в изобилии находятся весьма любопытные образования, имеющие характер палочковидных песчаных стяжений. На выветрелой поверхности неплотных песчаников они выступают очень отчетливо, но, не обладая сами сколько-нибудь значительной плотностью, легко рассыпаются при прикосновении. Диаметр их 1—5 см, длина 5—10 см, а отдельных случаях — до 70 см; ориентированы эти стяжения различно — то стоят вертикально, то располагаются косо, то даже горизонтально, образуя иногда сложные сплетения. Мы рассматриваем их как следы жизнедеятельности десятиногих ракообразных (заполнения норок). В нашей литературе аналогичные образования, известные под названием ризолитов или офиоморф, почти не описаны, хотя и имеют достаточно широкое распространение. Природа ризолитов долгое время была неясной, и даже суще-

\* Здесь и далее условные обозначения: +—1—3 экземпляра в образце; ++—3—4—5—20, ×—20—50, ××—50—100, ×××—больше 100.



своило мнение, что они представляют собой корни наземных растений. Однако К. Эренбергу<sup>(8)</sup> удалось показать, что подобного рода образования в миоценовых песках Австрии являются заполнениями норок ракообразных (*Callianassa*). Основываясь на работе К. Эренберга и на определении, сделанном Я. А. Бирштейном<sup>(2)</sup>, скелетных остатков среднехвостых раков (*Callianassa*) и других высших ракообразных, Р. Ф. Геккер<sup>(4)</sup> пришел к заключению, что развитые в палеогене Ферганы барельефные сплетения песчаных стяжений и другие близкие к ним формы также следует рассматривать как заполнения (ядра) норок *Callianassa*.

Сравнение с изображениями норок современных крабов<sup>(10)</sup> и ископаемых остатков, изучавшихся Хенцшелем<sup>(11)</sup>, Эренбергом<sup>(8)</sup>, Глесснером<sup>(9)</sup> и Геккером<sup>(4)</sup>, а также сопоставление с имеющимися у нас образцами из палеогена Поволжья, доставленными О. С. Вяловым, привели к заключению, что и в описываемом обнажении мы имеем дело именно с заполнениями норок ракообразных.

Здесь были найдены также и клешни высших ракообразных\*. Развитие в большом количестве трубочек червей и ризолитов (офиоморф) составляет основную характерную особенность данного горизонта, хотя здесь встречаются остатки и других фаунистических групп. Здесь имеются также многочисленные



Рис. 1. Деталь обнажения серпулевых песчаников с ризолитами. Наверху в средней части на длинном ризолите хорошо видна офиоморфная скульптура

фораминиферы: *Globulina gibba* Orb. (+++), *Discorbis plathyomphala* (Reuss) (+++), *D. stellata* (Reuss) (+++), *D. squamula* (Reuss) (+++), *Bulimina aculeata* Orb. (++), *Globigerina altispira* Cushman et Jarvis. (+++), *Gl. ex gr. bulloides* Orb. (++), *Globigerinoides transitoria* Blow. (+++), *Cibicides lobatulus* (W. et J.) (+++), *C. boueanus* (Orb.) (+++), *Union boueanus* (Orb.) (++), *Heterostegina costata* Orb. (x), *Elphidium macellum* (F. et M.) (++). Общий характер микрофауны остается таким же, как и в предыдущем горизонте. Подчеркнем лишь появление хетеростегин, которые в обнажении мало заметны, но обнаруживаются в значительном количестве при отмывке образцов.

3. Хетеростегиновый горизонт (2 м). Песчаники тонкослоистые, местами совершенно переполненные крупными (до 0,5 см диаметром) раковинами *Heterostegina*, которые в отдельных слоях становятся даже породообразующими; имеются многочисленные остатки моллюсков, преимущественно пектинид *Chlamys seniensis* Lomn. var. *niedzwiedzki* Hilb. et var. *lomnickii* Hilb. и *Pecten besseri* Andr. (I.). Преобладают створки небольших размеров. Обычно створки пектинид разрознены и различно ориентированы, хотя большей частью они лежат все же выпуклой стороной кверху. Точно так же хетеростегины обычно лежат горизонтально, но иногда оказываются в каком-либо положении. В меньшем количестве встречаются устрицы (*Ostrea digilina* Dub.), а также крупные ядра пелеципод. Эти ядра иногда заполнены те-

\* Попутно укажем, что барельефные формы, отмеченные в описании обнажений нижнего тортона в г. Львова<sup>(3)</sup>, также, по крайней мере отчасти, являются остатками норок ракообразных.



ми же хетеростегинами, очевидно вымытыми в пустые разомкнутые створки. Довольно много брахиопод (*Terebratula grandis* Blum.) и отмечены морские ежи. Слегка деформированные панцири *Clypeaster* sp. образуют даже довольно постоянный тонкий горизонт (10 см) в пределах этого обнажения. Фауна фораминифер богата и разнообразна. Общий ее список следующий: *Discorbis platyomphala* (Reuss) (+++), *D. stellata* (Reuss) (×××), *D. squamula* (Reuss) (×), *Uvigerina asperula* Cz. (++), *Cassidulina subglobosa* Brady (+++), *Nonion boueanus* (Orb.) (++), *Amphistegina* sp. (+++).

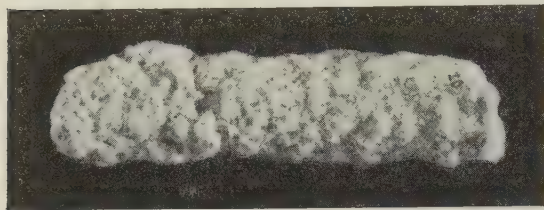


Рис. 2. Обломок ризолита с офиоморфной скульптурой 3 : 4

*Heterostegina costata* Orb. (×××), *H. sp. n.* (Pischv. (×××), *Globigerina altispira* Cush. et Jarv. (+++), *Globigerinoides transitoria* Blow. (+++), *Gl. triloba* (Reuss) (++), *Cibicides lobatulus* (Waltk. et Jacob.) (××), *C. ugerianus* (Orb.) (+++), *C. boueanus* (Orb.) (××), *Elphidium macellum* (Fich. et Moll) (++), *E. fichtellianum* (Orb.) (++).

В приведенном комплексе

количественном отношении первое место занимают хетеростегины.

4. Серпулево-мшанковые песчаники (1,5 м). В самых верхах обнажения в песчаниках, венчающихся плотным песчаным карнизом, снова начинают преобладать трубочки серпулид, к которым местами присоединяются скопления мшанок; попадаются небольшие литотамниевые желваки.

Выше толщи песчаников залегают литотамниевые известняки, также принадлежащие нижнему тортону. Они обнажаются в соседнем карьере в 150 км дальше к северу. Эти известняки (средний литотамниевый горизонт) состоят из скопления желваков (диаметром 3—5 см) литотамниевых и других водорослей. Видимая их мощность около 4 м. Обильная, но мало разнообразная в видовом отношении фауна фораминифер представлена следующими видами: *Miliolina gibba* (Orb.) (++), *Elphidium macellum* (Fich. et Moll.) (×××), *Discorbis platyomphala* (Reuss) (+++), *D. squamula* (Reuss) (++), *Cibicides lobatulus* (Walt. et Jacob.) (××). Помимо фораминифер имеется много обломочков игл морских ежей.

Во всей песчаной толще достаточно широко распространены мшанки, серпулиды и иглы морских ежей. Панцири ежей были встречены как в нижней, так и в верхней части обнажения. Повсюду присутствуют ostracodes, принадлежащие родам *Bairdia* и *Cythera*. По общему характеру фауны разные части этой толщи сколько-нибудь резко не отличаются, но количественные соотношения отдельных элементов меняются довольно сильно, что и позволило выделить здесь четыре самостоятельных горизонта.

Наличие в большом количестве мшанок, а также присутствие во всей песчанниковой толще остатков морских ежей свидетельствуют о нормальной солености моря. Очевидно, здесь была прибрежная мелководная полость бассейна с подвижной водой, о чем можно судить по намыву и различной ориентировке раковин пектинид и трубочек *Ditrupa* и *Serpula*. Точно так же обилие норок ракообразных указывает на прибрежную зону. К такому же заключению приводит и рассмотрение состава фауны фораминифер, среди которых особенно характерными мелководными формами являются эльфидиумы, дискорбисы и цибидесы. Наличие *Heterostegina* удалось установить еще в одном пункте на нашей территории — в Залещика. Остатки *Heterostegina* указывались из нижнетортонских отложений Польши, где из нескольких мест приводится один вид *Heterostegina costata* Orb. (Pischv.).

В комплексе фораминифер песчаников Николаевского карьера обращает на себя внимание присутствие *Candorbulina universa* (Orb.), *Globigerinoides transitoria* Blow. и *Globigerina altispira* Cushm. et Jarw. Эти формы

ляются чрезвычайно характерными для одного из опорных микрофаунических горизонтов (глобигериновый горизонт или, по Л. С. Пишвановой, горизонт с *Candorbulina universa* Orb.) миоцена Предкарпатского прогиба. В схеме стратиграфии миоценовых моласс Предкарпатья рассматриваемый горизонт выделяется под названием горизонта с *Pseudoamussium den-*

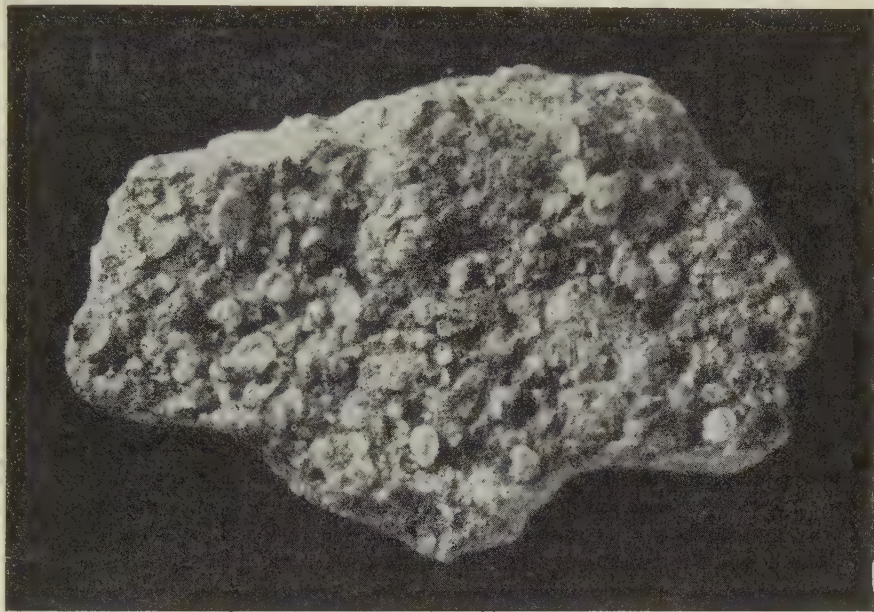


Рис. 3. Верхняя поверхность слоя песчаника, переполненного  
хетеростегинами. 1,6×

*den-* (Reuss). Несомненно, что именно ему и соответствует толща песчаных описанного обнажения. Однако в Предкарпатском прогибе в составе фауны наблюдается значительно большее разнообразие и резкое количественное преобладание планктонных форм — глобигерин и глобигериноидов, свидетельствующих о большей глубоководности бассейна. В то же время представители мелководного бентоса — дискорбисы, эльфидиумы и бицидесы — встречаются там в единичных экземплярах. Обратное соотношение наблюдается в песчаниках Николаевского карьера, очевидно, представляющих собой весьма мелководную прибрежную часть нижнеторфянского бассейна, непосредственно связывающуюся с той более глубокой частью, которая находилась в Предкарпатском передовом прогибе.

Институт геологии полезных ископаемых  
Академии наук УССР  
г. Львов

Поступило  
9 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Бабинец, В. С. Буров и др., Путеводитель экскурсии съезда Карпатологической Ассоциации, Львов, 1958. <sup>2</sup> Я. А. Бириштейн, Бюлл. МОИП, отд. геол. (1), М., (1956). <sup>3</sup> О. С. Вялов, В. А. Горюцкий, Л. Н. Кудрин, С. И. Палей, Краткий геологический путеводитель по Львову, Львов, 1954. <sup>4</sup> Р. Ф. Геккер, Бюлл. МОИП, отд. геол., 31 (1), М., (1956). <sup>5</sup> М. Я. Серова, Стратиграфия и фауна фораминифер миоценовых отложений Предкарпатья, Мат. по биостратигр. Западных частей УССР, М., 1955. <sup>6</sup> F. Bieda, Młodszy trzeciorząd Karpat i przedgorza, Realna Geologia Polski, 1, Karpaty, Zeszyt 1, Stratygrafia, Krakow, 1951. <sup>7</sup> T. Chlewicki, Spoztrzezenia geologiczne z miocenu Kalusza i Bochni. Panstw. Inst. Geolog., Letyn 29 (1947). <sup>8</sup> K. Ehrenberg, Paleontolog. Zs., 20, № 3—4, Berlin (1938). <sup>9</sup> A. F. Glaesner, Proc. Roy. Soc. Victoria, 59, p. 1, Carlton (1948). <sup>10</sup> H. M. Hale, Crustaceans of South Australia, part I, Handbooks of the flora and fauna of South Australia, Adelaide, 1927. <sup>11</sup> W. Häntzschel, Mitteil. aus dem Geologisch. Staatsinst. Hamburg, H. 21 (1952).



П. Ф. ИВАНКИН

## ЗОНАЛЬНОСТЬ КОЛЧЕДАННОГО РЯДА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ИРТЫШСКОЙ ЗОНЫ СМЯТИЯ НА АЛТАЕ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 22 XII 1958)

Важнейшая структура юго-западного Алтая — Иртышская зона смятия включает в себе большую группу промышленных сульфидных месторождений, возникших не ранее верхнего палеозоя <sup>(2)</sup>. Глубина формирования месторождений варьировала в разных частях Иртышской зоны в широких пределах, вероятно от 2—3 до 5—6 км и более. Месторождения являются «сквозными» для всех известных толщ палеозоя мощностью свыше 6—7 км и не обнаруживают прямых генетических связей с крупными интрузиями Змеиногорского комплекса. Однако они имеют тесную пространственную структурную и возрастную связь с поздними малыми интрузиями плагиогранитпорфиров, альбитофиров и порфиритов <sup>(2)</sup>, что, наряду с приуроченностью руд к региональному глубинному разлому, свидетельствует о большой глубине залегания источника сульфидных флюидов. Как показали наши исследования, в Иртышской зоне смятия благодаря сочетанию современных тектонических анизотропий (плоскопараллельной и линейной) существовали особые структурные условия для инфильтрационно-метасоматических процессов <sup>(2)</sup>. Потоки минерализующих растворов, поднимаясь с глубин, в этих условиях образуют компактные струи, прорывающие сланцы в зонах сланцев вдоль линейной ориентировки, нередко полого наклоненные к горизонту. Поэтому формируются необычно длинные (3—4 км) рудные залежи лентовидного типа, заключенные в узкие, также весьма протяженные (до 7—8 км и более) зоны окolorудно-измененных пород.

Изучение парагенезисов минералов и стадий формирования сульфидных месторождений (1951—1958 гг.) показало, что вся совокупность рудных залежей может быть представлена как многоэтажный ряд или колонка, причем между крайними известными ее членами — медно-пирротиновым и полиметаллическим типами — имеются переходные образования. Строение (зональность) ряда обусловлено совместным влиянием: инфильтрационно-метасоматического переотложения веществ вдоль узких протяженных каналов движения растворов, пульсацией магматогенных растворов, менявших во времени свой состав; изменением физико-химических условий, в частности окислительно-восстановительных, на разных уровнях колонки, а также другими причинами. Отправными теоретическими положениями этих исследований являлось учение Д. С. Коржинского и А. Г. Бетехтина о метасоматических процессах и рудообразовании <sup>(1, 3, 4)</sup>.

Все сульфидные месторождения Иртышской зоны, независимо от их места в колонке, формировались в два главных этапа. В предрудный этап происходило мощное метасоматическое преобразование вмещающих пород в пределах лентовидных структур. Во второй, собственно рудный этап, менявшиеся по составу растворы (две-три стадии) отлагали руды цветных металлов и относительно небольшое количество жильных минералов, которые, кристаллизуясь преимущественно из раствора, заполняют различные поры, трещины и дают включения в рудах. Морфология, состав и те

турно-структурные особенности околорудно-измененных пород и руд свидетельствуют о том, что растворы предрудного этапа вначале были газообразными и разреженными гидротермальными средами; затем, уплотняясь со временем, они сменялись жидкообразными, иногда весьма концентрированными растворами, способными к инъекции и раздвиганию пород. Имеются прямые основания предполагать для обоих этапов явления, названные Д. С. Коржинским «гидротермальной кислотнощелочной дифференциацией» (4).

Зональность колчеданного ряда проявляется как в размещении продуктов выщелачивания и отложения предрудного этапа, так и в относительном положении руд разного состава среди колонки околорудно-измененных пород.

Выделяются три главных зоны (сверху вниз): 1) верхняя зона — с резким преобладанием явлений отложения над выщелачиванием оснований в условиях низких температур; 2) средняя зона — зона кислотного выщелачивания пород в условиях преимущественно средних температур; 3) нижняя зона — зона высокотемпературного магнезиального замещения боковых пород.

Верхняя зона представлена ореолами мощной метасоматической хлоритизации и доломитизации пород, а также сериями жил и прожилков кварца с карбонатами, хлоритом, баритом и альбитом. Она полно представлена, например, на Березовском месторождении, где доказана ее протяженность по склонению структуры на ~1 км и переход в зону выщелачивания на глубине. Ведущими минералами являются хлорит и доломит, которые помимо ореолов дают настоящие метасоматические жилы и постоянно сопровождаются кристаллизацией обильного, хотя и рассеянного пирита. В этой зоне располагаются типичные полиметаллические залежи с отношением медь — свинец — цинк 1 : 2 : 5 и такими главными элементами-спутниками, как сурьма, золото, серебро, кадмий, селен, теллур и др.

Средняя зона представлена мощными протяженными телами серицито-кварцевых пород, образовавшихся при выщелачивании различных по составу вмещающих пород. При особенно интенсивном выщелачивании порфиризов образуются кварциты с андалузитом, дистеном и пирофиллитом. Выщелачивание вследствие опережения «волны» кислотных компонентов (3, 4) сменяется во времени кристаллизацией свободного кварца, карбонатов, хлорита и пирита. Последний в виде тонкой импрегнации представлен в этой зоне повсеместно, однако значительные его скопления, вплоть до крупных серноколчеданных тел, тяготеют к области перехода от средней зоны к верхней. В средней зоне размещаются типичные серноколчеданные медно-цинковые месторождения (Белоусовские, Иртышские и др.), для которых указанное выше отношение металлов равно 1 : 0,5 : (2—4). Кроме того, относительная роль мышьяка в рудах здесь повышается, а сурьмы, золота, серебра, теллуридов — снижается.

Околорудные изменения в нижней зоне (месторождения Вавилонской и Карчигинской групп) представлены кордиерит-антофиллитовыми породами с биотитом, кварцем, хлоритом, пиритом и мусковитом, возникшими при замещении различных кристаллических и филлитовидных сланцев вдоль каналов движения сульфидных флюидов. Типичные продукты выщелачивания (кварциты и др.) здесь неизвестны. Сами руды представлены пирит-халькопирит-пирротиновыми залежами с магнетитом, пильменитом, магматитом и арсенопиритом. Отношение меди, свинца и цинка равно 1 : 0 : 0,1. Типичными элементами-спутниками являются кобальт, титан, свинец. Непосредственные переходы кордиерит-антофиллитовых зон в вышележащие зоны выщелачивания неизвестны, но рудные залежи, переходные от медно-пирротинового к полиметаллическому типам, изучены детально (Новоберезовское).

Три указанных зоны образуют, по-видимому, единую сложную колонку наибольшей протяженности в направлении движения растворов. Самой харак-



терной особенностью средне- и малоглубинных частей колонки предрудного этапа является сопряженность выщелачивания и отложения. Если вода, углекислота, сера и калий являются сквозными элементами колонки, то натрий, кальций, магний и железо («серноколчеданной стадии») в основном переотлагаются из средней ее части в верхнюю (а также в бока), где выпадают в связи с насыщением раствора, нейтрализацией и понижением температуры его. Отсутствие выщелачивания в нижней зоне может быть объяснено преимущественно газообразным состоянием флюида <sup>(3)</sup>.

Растворы рудного этапа, содержащие такие несомненно магматогенные компоненты, как свинец, цинк, медь, сера, элементы-спутники, а также железо и, возможно, магний, тоже испытывали дифференциацию, расслаиваясь в лентовидных структурах по мере восстающего движения. Отстающие части раствора обогащались железом, магнием, медью, титаном и кобальтом и, напротив, обеднялись серой, водой, углекислотой. Они отлагали руды медно-пирротинового типа в нижней зоне. Опережающие массы раствора, в которых роль воды, углекислоты, серы и щелочей резко возрастает, относительно обогащались свинцом, цинком, сурьмой, золотом, серебром, кадмием и теллуридами. Они отлагали полиметаллические руды на уровне верхних зон. Влияние местных структур и внутриминерализационных тектонических движений приводит к тому, что руды медно-пирротинового типа могут отложиться выше, а полиметаллического — ниже их обочных уровней, например среди выщелоченных серицито-кварцевых пород.

Горно-металлургический  
научно-исследовательский институт  
Академии наук СССР  
г. Усть-Каменогорск

Поступило  
20 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Бетехтин (ред), Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, М., 1955. <sup>2</sup> П. Ф. Иванкин, Полиметаллические, месторождения Прииртышья, М., 1957. <sup>3</sup> Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., 12, 3 (1957). <sup>4</sup> Д. С. Коржинский, ДАН, 122, № 2 267 (1958).

С. С. КОРОБОВ и М. ДИАРОВ

## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ТЕКТониКИ НА ЛИТОЛОГИЮ ГАЛОГЕННЫХ ПОРОД

(Представлено академиком Н. М. Страховым 21 II 1959)

Бурение, проведенное на Индерском поднятии, показало значительную роль тектоники в формировании литологического состава пачек соляных пород.

Благодаря значительным напряжениям, создающимся при образовании новых структур, сложным и разнообразным деформациям, высоким и однородным пластическим свойствам соляных пород в соляных складках нередко создаются значительные по объему массы «трещиноватых» «обрекчированных» пород или происходят эпигенетические внутрiformационные перемещения литологических разностей, сопровождающиеся минералогическими переходами. Правильный подход к оценке этих явлений имеет существенное значение как при проведении поисковых работ на каменные соли и бораты, так и при подготовке месторождений к освоению. Характер этих явлений — «дробления» и «инъекционирования» — зависит от характера тех тектонических напряжений, которые претерпел тот или иной участок соляной складки, так и от соотношения пластических свойств пород, которые определяются, кроме состава и строения кристаллических решеток минералов, содержанием молекулярной и реликтовой воды.

Залегающий в основании кургантауской свиты Индерского разреза фигура «главный ангидрит» не только весьма часто разорван на отдельные блоки, но, кроме того, местами сечется массой самых разнообразных, разноориентированных трещин. Как и в ангидрите соляных месторождений (1), последние заполняются различными вторичными образованиями, которые разделяются нами на нейтральные, механические инъекционные — одних минералов или пород в другие и вторичные образования, связанные с глубокими минералогическими превращениями в присутствии реликтовых вод (рассолов).

Наиболее широкое распространение среди последних имеет полигалит (важина № 3235, интервалы 68,7—84,8 и 162,6—171,9 м и др.), нередко замещающийся от ангидрита реакционной каймой; реже встречаются подобные формы магниевых или кальций-магниевых боратов и галита. Фарфоровидная разность полигалита, нередко сплошь выполняющая трещинки черечников в 1—2 мм, при поперечнике трещин в несколько сантиметров, приобретает характерный ноздреватый травертиноподобный вид. Пустоты такого «травертина» выполняются либо рассолами, либо карналлитом, в одном-двух случаях нами наблюдался преображенскит.

Столь широкие масштабы явлений замещения ангидрита полигалитом в Индере ранее не регистрировались (2), хотя при изучении соляных пород микроскопом С. В. Бородиной и наблюдались все стадии замещения полигалитом нередких в галите микровключений и микропрослоек ангидрита. Пути движения содержащих калий растворов и даже чистого кар-

наллита в этом случае, кроме ослабленных зон между кристаллами галита, могли быть и разрывы соляных кристаллов, следы которых при перекристаллизации сохраняются в виде цепочек микропустоток.

Более пластичный по сравнению с ангидритом галит, так же как и силвин, нередко выполняет в виде инъекций даже небольшие трещины в ангидрите, хотя по отношению к карналлитам он ведет себя почти так же, как ангидрит (1). Трещины в галите выполняются и карналлитом, и соленой глиной, и преобразенским. отличие от ангидрита в галите нередко их округлые или вытянутые инъекции.

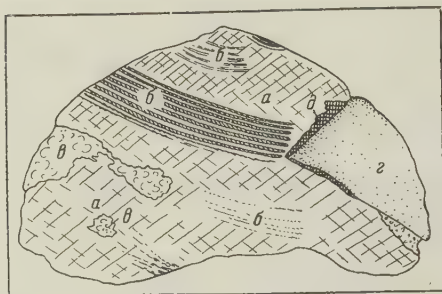


Рис. 1\*. Брекчированная галит-карналлит-кизерит-преобразенскитовая порода (скважина № 4646, глубина 65,0 м). *а* — галит, *б* — обрывки галита с годичными прослойками ангидрита, *в* — инъекции карналлита, *г* — обломок преобразенскита, *д* — кизерит. 3 : 4

Впрочем, среди глин соляного разреза встречаются очень плотные разновидности, которые ведут себя так же, как ангидрит, образуя типичную «брекчию», состоящую из остроугольных обломков и бесформенных включений темно-серой (черной) глины и каменной соли. Трещины же в такой глине выполняются инъекциями розового галита или карналлита.

Любопытны результаты тектонического воздействия на карналлит-преобразенскит, высокие пластические свойства которого объясняются примесью карналлита и бишофита, формой и размерами кристаллов.

Наиболее распространенная лимонно-желтая разновидность преобразенскита содержит карналлит как в виде рассеянной примеси, отмечающейся почти во всех случаях, так и тонких прожилков.

Карналлит-преобразенскитовая порода на участках, не несущих следов интенсивного динамометаморфизма, отличается ярко выраженной выдерживающейся слоистостью.

Соотношение минералов в породе испытывает значительные колебания, и количество карналлита, кизерита, преобразенскита, галита и бишофита в отдельных случаях достигает, по данным пересчета химических анализов на минералогический состав, соответственно: 37, 57; 42; 20 и 17%. На таких участках не являются большой редкостью и прослои почти чистых минералов (5).

Однако под влиянием тектоники из этой породы образуется пользующаяся широким распространением брекчиевидная галит-карналлит-кизерит-преобразенскитовая порода (скважины №№ 2953, 4646, 3101), которая представляет собою весьма сложную механическую смесь упомянутых минералов при обычно возрастающей до 30—50% роли галита.

Количественное соотношение минералов в ней по скважинам крайне непостоянно, а форма минералогических включений изменяется от остроугол-

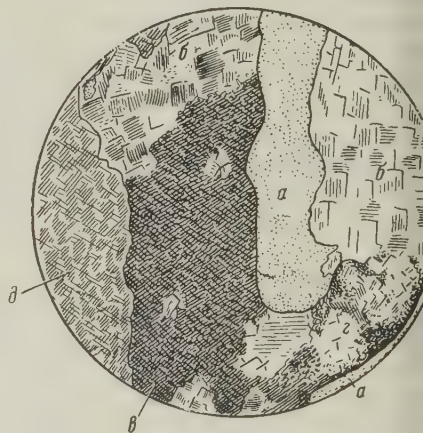


Рис. 2. Брекчированная ашарит-галитовая порода (скважина № 4445, глубина 63,0 м). *а* — галит-ашаритовая порода, *б* — галит светло-серый, перекристаллованный, *в* — галит со значительной примесью глинистых частиц, *г* — неравномерноглинистый галит, *д* — галит серый, скрытокристаллический. 3 : 4

\* Зарисовки с натуры для рис. 1—4 выполнены Н. К. Воробьевым.



ых обломков до округлых вытянутых инъекций (рис. 1). Следует отметить, что такие «обломки» преобразенскита, как правило, сопровождаются инъекциями карналлита и кизеритом.

Такой же брекчиевидный характер приобретают под влиянием тектоники и глинистые соли (рис. 2). Нами неоднократно наблюдалась весьма высокая подвижность преобразенскита (скважины №№ 5225, 4947, 4791 т. д.), причем кроме случаев, в которых инъекции преобразенскита имеют вытянутую форму (рис. 3), удавалось видеть выполнение преобразенским трещин, секущих галит с прослоями ангидрита (рис. 4).

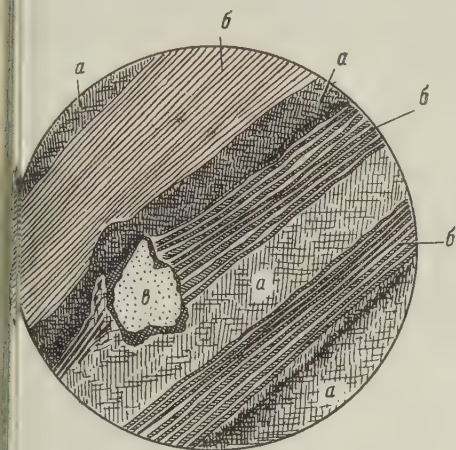


Рис. 3. Инъекция преобразенскита в галите с годичными прослойками ангидрита (скважина № 4791, глубина 44,5 м). а — галит различных оттенков серого цвета, б — пучки годичных прослоек ангидрита, в — инъекция преобразенскита, окруженная каймой перекристаллизованного галита. 3 : 4

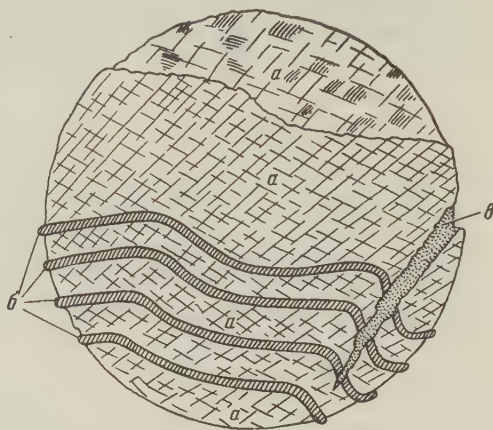


Рис. 4. Трещина в галите с прослойками ангидрита, выполненная карналлитсодержащим преобразенским (скважина № 4947, глубина 109,3 м). а — скрытокристаллический галит, б — прослойки серого ангидрита, в — преобразенскит с рассеянной примесью карналлита. 3 : 4

Здесь необходимо отметить, что несмотря на такую подвижность минерала микровключений преобразенскита нигде наблюдать не удалось, так как рассредоточение его в виде мелких включений в галите, по-видимому, способствует переходу его в калиборит (скважина № 4588), гидрорацит или ашарит.

В самое последнее время по разрезу мощности в несколько метров удалось проследить, как мелкие (поперечником 3—7 мм) включения преобразенскита в частично перекристаллизованной каменной соли постепенно замещаются гидрорацитом. Интересно, что гидрорацит развивается в виде радиальнолучистой оторочки включений (инъекций?), постепенно замещающая их ядра (6).

Кристаллы преобразенскита здесь, уже изменяя показатели преломления, еще сохраняют характерную для преобразенскита внешнюю форму.

В процессе исследований удалось установить тесную связь развивающихся инъекций преобразенскита и карналлита в галит с процессами разлитингования калийных и калийно-бороносных солей под влиянием соляной тектоники. Широкое развитие таких инъекций связано с интенсивным будинажем (2) и резким уменьшением сплошных линз карналлитовых пород. Образование брекчированных зон является начальной стадией этого процесса.

Возникновение описанной Я. Я. Яржемским (4) бороносности галита объясняется, по-видимому, перемещением преобразенскита вместе с реликтовыми растворами и растворами, образующимися при дегидратации солей, обусловленной динамометаморфизмом.



Следует особенно подчеркнуть, что все места, где известны находки боносного галита, располагаются в непосредственной близости от участка распространения калийных солей.

Поступило  
21 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Андреев, Тр. Гос. инст. горно-химич. сырья, М.—Л., 1953.    <sup>2</sup> Г. Р. емберг, Природный и экспериментальный будинаж структуры разлинзования, в кн. Вопросы экспериментальной тектоники, М., 1957.    <sup>3</sup> Я. Я. Яржемский, Тр. Всесоюзн. инст. галургии, в. XXIX, Л., 1954.    <sup>4</sup> Я. Я. Яржемский, ДАН, 111, № 3 (1956).  
<sup>5</sup> Я. Я. Яржемский, ДАН, 111, № 5 (1956).

Г. П. ТАМРАЗЯН

# О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ГАЗОВ НЕФТЕ-ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 21 II 1959)

Вопросу изучения состава нефтей нефте-газовых месторождений посвящены многочисленные работы различных исследователей, и при этом достигнуты, как известно, очень важные результаты. В то же время состав газов этих месторождений изучен в несравненно меньшей мере, и в отношении них выявлено очень мало особенностей, связанных с геологической обстановкой вмещающих месторождений. Между тем, резкое увеличение

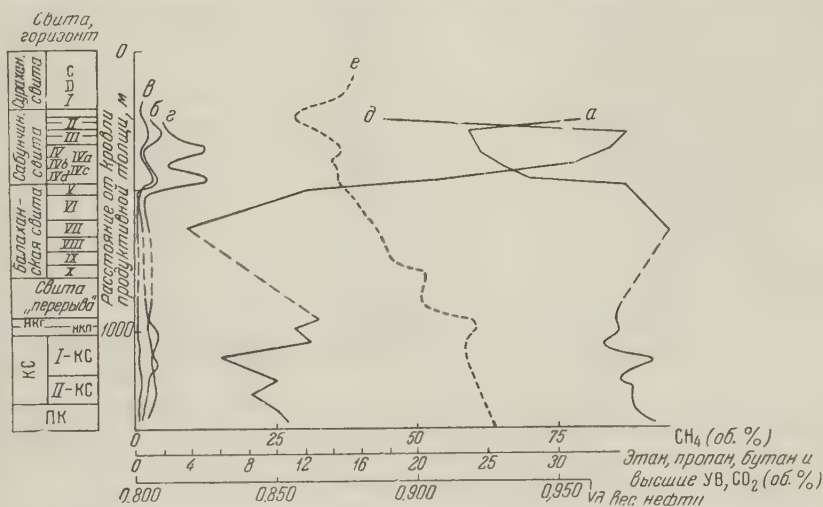


Рис. 1. Изменение состава газов, сопутствующих нефти, со стратиграфической глубиной и удельные веса нефтей в Балаханно-Сабунчи-Раманинском месторождении (Апшеронский полуостров). *а* — метан, *б* — этан, *в* — пропан, *г* — бутан и более тяжелые углеводороды (УВ), *д* — углекислый газ, *е* — удельный вес нефти

ачения газов нефте-газовых месторождений в качестве важнейшего сырья народного хозяйства выдвигает настоятельную задачу выявления особенностей и закономерностей в распределении вещественного состава газов нефтегазоносных районов и областей.

В данной статье мы остановимся на распределении состава газа со структурно-географической глубиной в связи с литологией вмещающих пород и на соотношении между ранее установленным изменением состава нефтей и составом газов, сопутствующих нефти, в месторождениях Апшеронского полуострова.

На рис. 1 и 2 показано изменение состава газов продуктивной толщи  
ух наиболее важных месторождений Апшеронского полуострова (Бала-  
ны-Сабунчи-Раманинское и Бибиэйбатское месторождения); при этом ис-  
льзованы по названным двум месторождениям 210 образцов попутного



Содержание углекислого газа со стратиграфической глубиной уменьшается (от 20—35 до 8—10% и менее в Балахано-Сабунчи-Раманинском месторождении и от 10—17 до 3—6% в Бибиэйбатском месторождении). Со стратиграфической глубиной уменьшается удельный вес попутных газов и содержание бензина в них.

Выше рассмотрены два месторождения, одно из которых (Балахано-Сабунчи-Раманинское) размыто до нижнего отдела нефтегазовмещающей продуктивной толщи, а дру-

гое (Бибиэйбатское) почти полностью сохранено от размыва (на своде складки участвуют только самые верхние слои наиболее верхней продуктивной толщи). В обоих этих месторождениях, из которых, по данным на 1957 г., получено более 61% всей в течение столетия извлеченной нефти.

Апшеронском полуострове нефти, имеют место те же особенности в изменении состава попутных газов со стратиграфической глубиной. Аналогичные особенности обычно наблюдаются и в других месторождениях Апшеронского полуострова — обратные случаи редки. Отмеченные закономерности в изменении состава попутных газов, естественно связываются в первую очередь с составом нефти, с которым из наиболее общих показателей которого является удельный вес их.

В связи с этим заметим, что в пределах Апшеронского полуострова с увеличением удельного веса нефти увеличивается содержание метана и уменьшается содержание тяжелых углеводородов (подробнее см. рис. 1 и 2).

Параллелизм в изменении состава нефти (увеличение удельного веса) и состава газа (увеличение содержания метана и уменьшение содержания тяжелых углеводородов) указывают на их природную связь.

Если принять во внимание, что проведенными работами (<sup>11</sup>, <sup>13</sup>) выявлена отчетливая периодичность в изменении качества нефтей в постальгонское время, связанная с тектоническими этапами развития Земли, то можно предполагать, что и изменения состава газов, будучи сопряженными с составом нефтей, которым они сопутствуют, также имеют общепланетарные закономерности. В частности, с доказанным (<sup>11</sup>, <sup>13</sup>, <sup>15</sup>) и др.) утяжелением нефтей в протяжении постальгонского времени (от нижнего палеозоя к кайнозое) неминуемо связано увеличение содержания метана в том же направлении (к кайнозое) и увеличение содержания тяжелых углеводородов в обратном направлении (от третичных к нижнепалеозойским отложениям).

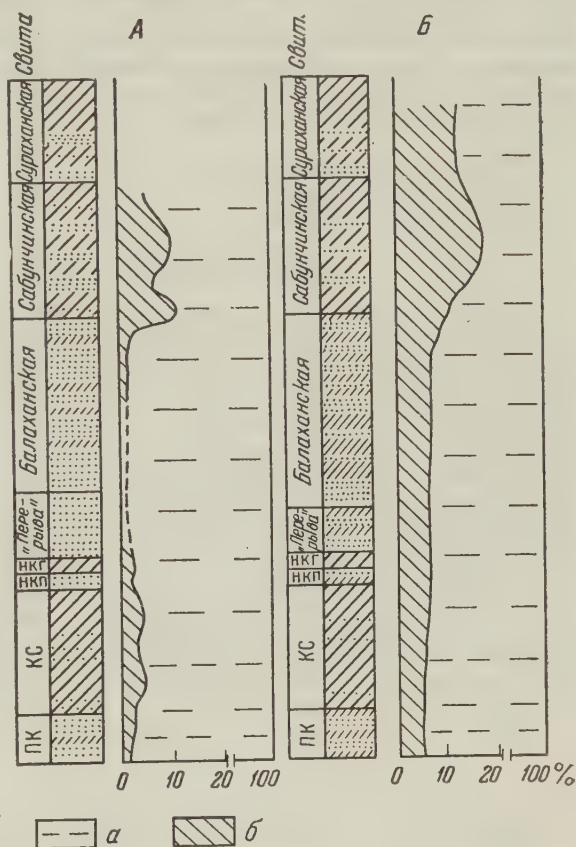


Рис. 3. Изменение углеводородного состава попутных газов со стратиграфической глубиной в Балахано-Сабунчи-Раманинском (А) и Бибиэйбатском (Б) месторождениях. а — метан, б — этан и более тяжелые углеводороды



Преимущественное распространение легких маслянистых и маслянисто-смолистых битумов в наиболее тонкозернистых породах (<sup>9, 5</sup>), частое приурочивание к этим породам наиболее легких нефтей — как в разрезе отдельных нефтеносных бассейнов (<sup>1, 2, 4, 7, 8, 10-12, 17-20</sup>), так и по отдельным геологическим системам (<sup>10, 11, 13, 15</sup>), тенденция к обогащению этих пород газообразными углеводородами (увеличение соотношения между газом и нефтью (<sup>3, 6, 12, 14, 16</sup>)) и, наконец, выявляемая в данной статье склонность к увеличению содержания тяжелых углеводородов в породах с более тонкозернистой структурой — все это позволяет прийти к заключению, что различные битумы (твердые рассеянные битумы, нефть, газ) и их вещественный состав находятся в природе в тесной и определенной связи с литологией вмещающих отложений.

Институт геологии  
им. И. М. Губкина  
Академии наук АзербССР

Поступило  
21 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. В. Гаврилов, Нар. хоз., №№ 7, 8 (1920). <sup>2</sup> В. А. Горин, Продуктивная толща Апшеронского полуострова, 1939. <sup>3</sup> В. С. Мелик-Пашаев, Нефт. хоз. № 2 (1950). <sup>4</sup> А. И. Месропян, Азерб. нефт. хоз., № 10 (1925). <sup>5</sup> Ш. Ф. Мехтиев, Т. М. Дигурова, Г. П. Тамразян, Изв. АН АзербССР, № 9 (1954). <sup>6</sup> Ш. Ф. Мехтиев, Г. П. Тамразян, ДАН, 101, № 5 (1955). <sup>7</sup> И. И. Потопов, Изв. АН АзербССР, № 6 (1951). <sup>8</sup> Б. М. Саркисян, Зависимость качества нефтей от геологических условий, 1947. <sup>9</sup> Н. М. Страхов, К. Ф. Родионов, Бюлл. МОИП, отд. геол., 29, № 2 (1954). <sup>10</sup> Г. П. Тамразян, О закономерности в распределении нефтяных месторождений Восточного Азербайджана и о ритмичности отложений продуктивной толщи Апшеронского полуострова, 1952. <sup>11</sup> Г. П. Тамразян, ДАН, 99, № 3 (1954). <sup>12</sup> Г. П. Тамразян, ДАН, 102, № 6 (1955). <sup>13</sup> Г. П. Тамразян, Изв. АН ТуркмССР, № 6 (1955). <sup>14</sup> Г. П. Тамразян, Изв. АН АзербССР, № 1 (1956). <sup>15</sup> В. А. Успенский, О. А. Радченко, К вопросу генезиса типов нефтей, 1947. <sup>16</sup> В. Е. Хаин, Докл. АН АзербССР, № 11 (1953). <sup>17</sup> M. Borhauer, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, № 9 (1950). <sup>18</sup> F. R. Haeblerle, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, № 10 (1951). <sup>19</sup> H. Hlauschek, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, № 4 (1950). <sup>20</sup> G. Rogers, Bull. Am. Inst. Min. Eng., № 127 (1917).

Ю. М. ТРОФИМОВ

# СЕМЕННЫЕ ФЛОРЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НИЗОВЬЕВ АЛДАНА И ЛЕНЫ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 28 II 1959)

Для огромной территории Якутской АССР у нас нет почти никаких данных о четвертичных флорах, описанных на основе карпологических исследований. На сопредельных территориях они изучены значительно лучше, например в Западной Сибири, в основном по остаткам плодов и семян (работы П. А. Никитина и П. И. Дорофеева). Четвертичные флоры Северостокла СССР изучаются А. П. Яковским главным образом по ископаемым шишкам и пыльце. В предлагаемой статье делается первая попытка описать четвертичные флоры Якутии (нижтечение Алдана и Лены) по результатам карпологического анализа и сравнить полученные данные с находками ископаемой флоры из этих же отложений. Практический материал частью собран автором, а частью получен от М. Н. Алексеева, А. Вангенгейм, Н. П. Куровой, И. М. Хоревой; дан пыльцевой анализ — от Е. Гитерман.

Карпологические определения изводились при консультации П. И. Дорофеева (Ботанический институт АН СССР). Макроскопические остатки флоры описаны из четырех местонахождений на Алдане и Лене: «Мамонтова гора» — левый берег Алдана, в 320—325 км от устья\*; 2) «Чуйское обнажение» — правый берег Алдана в 30 км выше устья; 3) обнажение у пос. Кюсюр — при впадении р. Кураанах в Лену; 4) обнажение близ пос. Говорова — левый берег Лены.

Схематические разрезы перечисленных обнажений представлены на рис. 1.

В первых двух и в четвертом обнажениях находки растительных остатков урочиваются ко II террасе, а находки у пос. Кюсюр — к высокой пой-

\* Образцы собраны из северной части обнажения, которая представляет собой II террасу Алдана, врезанную в более древние отложения.

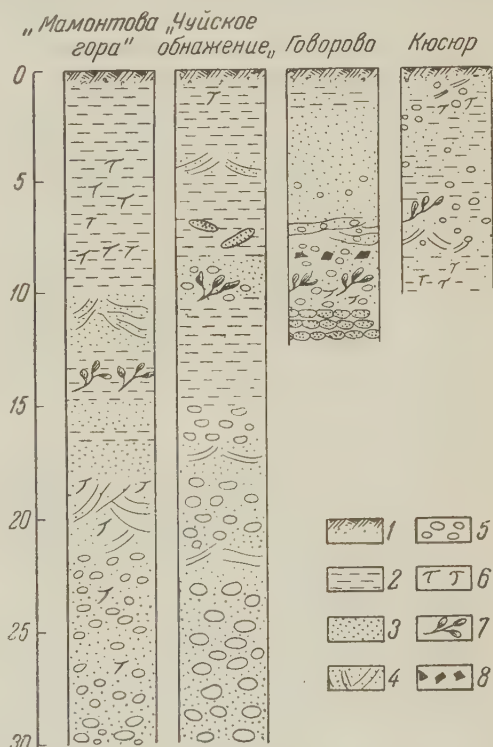


Рис. 1. Схематический разрез четвертичных отложений по Алдану и Лене. 1 — современная почва, 2 — суглинки, 3 — пески, 4 — пески косослоистые, 5 — галечник, 6 — ископаемые растительные остатки, 7 — места взятия образцов с ископаемыми семенами, 8 — ископаемая древесина

ме Лены. Растительные остатки чаще всего обнаруживаются в супеях и песках этих отложений, и лишь в обнажении у пос. Кюсюр они были ивлечены из мерзлых илов.

Как правило, кроме семян и плодов среди растительных остатков встречались неопределимые обломки древесины, обрывки листьев и другие части растений. В отложениях «Чуйского обнажения» и «Мамонтовой горы» Э. А. Вангенгейм были найдены и определены остатки грызунов: *Lemmus obensis*, *Lepus timidus*, *Dicrostonyx torquatus*, *Ochotona* cf. *hyperborea*. Приводимые ниже данные пылецевого анализа (табл. 1) относятся к тем слоям, что и находки макроостатков флоры и фауны.

При анализе табл. 1 легко заметить, что во всех флористических комплексах ведущее положение занимают травянистые растения; это подтверждается данными как карпологического, так и пылецевого анализов.

Сравнение флористических комплексов «Мамонтовой горы», «Чуйского обнажения» и местонахождения у пос. Говорова обнаруживает довольно близкий их состав, заставляя предполагать их примерную разновозрастность. Эти комплексы довольно близки и к несомненно голоценовой «кюсюрской флоре». Следовательно, во время образования II террасы (из отложений которой выделены первые три комплекса) климатические условия были близки к современным условиям низовьев Лены.

Анализируя флоры этих отложений, можно видеть, что большинство растений характерно для озерно-болотных ландшафтов с весьма суровыми климатическими условиями. Скорее всего здесь в это время господствовала лесотундра, подобная современной лесотундре нижнего течения Лены. Здесь располагались многочисленные озерца и болота с заросшими травянистой растительностью берегами, возвышенные части рельефа были покрыты карликовой березой и ивой, изредка встречались отдельные экземпляры даурской лиственницы и стланикового кедра.

В пользу такого предположения говорят и находки остатков грызунов *Lemmus obensis*, *Dicrostonyx torquatus*, *Ochotona hyperborea*, которые обитают только в тундровых и лесотундровых условиях; в настоящее время южная граница их распространения в Якутии проходит в зоне лесотундры.

Такие климатические условия в данном районе можно объяснить тем, что в это время в Верхоянне интенсивно развивалось оледенение, и влияние ледника отрицательно сказывалось на развитии местной флоры и фауны.

Большинство исследователей относит эти отложения (II террасы) к второй половине среднего плейстоцена. П. И. Дорофеев считает, что возраст этих отложений соответствует риссу или рисс-вюрму Европы. Такое мнение с нашей стороны не встречает возражений.

Если сравнить современную флору описанных районов с ископаемой флорой, то хорошо заметно, что первая значительно богаче видами, и особенно древесными и кустарниковыми формами. В настоящее время относительно широко распространены *Larix*, *Betula*, *Salix*, *Alnus*, *Picea*, *Pinus* и ряд других растений, причем перечисленные формы занимают ведущее положение в флористических комплексах.

Увеличение древесных форм в растительном комплексе могло произойти лишь за счет улучшения климатических условий, а именно за счет потепления (которое, в свою очередь, вызвало некоторое, хотя и незначительное, понижение вечной мерзлоты), уменьшения заболоченных пространств, повышения степени аэрации активного слоя почвы, а отсюда и сокращение в растительном комплексе гидрофильной растительности.

При детальном изучении семян одного и того же вида растений, собранных из отложений нижнего Алдана и нижней Лены, как правило, наблюдается различие в их развитии: «алданские» виды почти всегда имеют большие размеры, среди них меньший процент недоразвитых семян. В первую очередь это относится к семенам древесных растений и ко видам *Potamogeton*.

Таблица 1

	По карпологическому анализу				По пыльцевому анализу		
	„Мамонтова гора“	„Чуйское обнажение“	пос. Кюсюр	пос. Говорово	„Мамонтова гора“	„Чуйское обнажение“	пос. Кюсюр
Pinaceae							
Pinus sp.	+	—	—	—	+	+	+
Picea sp.	+	+	+	+	+	+	+
Larix sp.	+	—	+	+	+	+	+
Larix dahurica	+	+	—	+	—	—	—
Abies sp.	—	—	—	—	+	—	+
Betulaceae							
Alnus sp.	+	+	+	+	+	+	+
Betula sp.	+	—	+	+	+	+	+
Salicaceae							
Salix sp.	+	+	+	+	+	+	+
Ericaceae	—	—	—	—	+	+	—
Cornaceae					—	—	—
Cornus sp.	+	—	—	+			
Rosaceae					+	+	+
Rosa sp.	+	—	+	+			
Rubus idaeus L.	+	+	+	+			
Potentilla sp.	—	+	—	+			
Comarum palustris L.	—	—	+	+			
Potamogetonaceae					—	—	—
P. obtusifolius L.	—	+	—	+			
P. perfoliatus L.	+	—	+	+			
P. Friesii Rupr.	+	—	—	—			
P. heterophyllus Schred.	+	+	+	+			
P. compressus Fr.	+	—	—	—			
P. pectinatus L.	+	+	+	+			
Polygonaceae					+	+	+
Polygonum amphibium L.	+	—	+	+	+	+	+
Rumex arcticus Traut.	+	—	+	—			
Sparganiaceae					—	—	—
Sparganium sp.	+	—	—	+			
Cyperaceae					—	—	—
Carex sp.	+	+	+	+			
C. rostrata Stok.	+	+	—	—			
C. Stans Drej.	+	—	—	—			
Eriophorum vaginatum L.	—	—	+	—			
Scirpus sp.	+	+	+	+			
Eleocharis sp.	—	+	+	—			
Violaceae					—	—	—
Viola sp.	+	—	+	—			
Onagraceae					+	+	+
Trapa sp.	+	+	—	—			
Gentianaceae					—	+	—
Menyanthes trifoliata L.	—	+	—	—			
Caryophyllaceae					—	+	—
Melandrium sp.	—	+	—	—			
Ranunculaceae					—	—	—
Ranunculus sp.	—	+	+	—			
Vacciniaceae					—	—	—
Oxycoccus sp.	—	—	+	—			
Labiatae					—	—	—
Scutellaria sp.	+	—	—	—			
Nepeta sp. L.	+	+	—	—			
Iridaceae					—	—	—
Iris sp.	+	—	—	—			
Ceratophyllaceae					—	—	—
Ceratophyllum sp.	+	—	—	—			



Таблица 1 (продолжение)

	По карпологическому анализу				По пыльцевому анализу		
	„Мамон- това гора“	„Чуйское обнаже- ние“	пос. Кюсюр	пос. Гово- рово	„Мамон- това гора“	„Чуйское обнаже- ние“	пос. Кюсюр
Nymphaeaceae							
Nymphaea candida Prsl.	—	+	—	+	—	—	—
Hallorrhagidaceae							
Myriophyllum sp.	—	—	—	—	+	+	+
Hippuris vulgaris L.	+	+	+	+	+	+	+
Compositae							
Artemisia	—	—	—	—	+	+	+
Chenopodiaceae	—	—	—	—	+	+	+
Cruciferaeae	—	—	—	—	+	+	+
Gramineae	—	—	—	—	+	+	+

Примечание. В ряде случаев пыльцевой анализ дает возможность установить систематическую принадлежность той или иной пыльцы только до семейства. Данных пыльцевого анализа по Говорову нет.

По всей вероятности, это различие между «алданскими» и «ленскими» видами может быть объяснено географическим положением описываемых территорий, так как растения, развивавшиеся в более высоких широтах, естественно, находились в более суровых условиях внешней среды.

Рассмотрение данных карпологического и пыльцевого анализов показывает, что большинство растений обнаруживается и тем и другим методом и лишь часть каким-либо одним. Следовательно, для того чтобы иметь полное представление о флористическом комплексе, необходимы данные обоих методов, дополняющих друг друга.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
27 II 1959

А. И. КОМКОВ

# РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $TRNbO_4$

(Представлено академиком А. А. Полкановым 16 III 1959)

Среди химических соединений типа  $ABO_4$ , где А, В — катионы, а О — кислород, редкоземельные соединения  $TRNbO_4$  ( $TR$  — La, Ce, Pr, ... и другие редкоземельные элементы) до сих пор в структурном отношении оставались неизученными.

В исследованных соединениях  $ABO_4$  можно проследить определенную зависимость типа структуры от размеров ионных радиусов ионов А и В ( $1^{-3}$ ).

По размерам иона В соединения типа  $TRNbO_4$  близки к вольфраматам и молибдатам ( $R_{Nb}^{5+} = 0,65$ ,  $R_W^{6+} = R_{Mo}^{6+} = 0,66$ ), а ионные радиусы  $TR^{3+}$  лежат в довольно широком диапазоне значений от 1,04 для  $La^{3+}$  до 0,80 для  $Lu^{3+}$  ( $4$ ). У вольфраматов и молибдатов типа А ( $W$ ,  $Mo$ )  $O_4$ , имеющих ионные радиусы ионов А, близкие к указанным значениям ионных радиусов редкоземельных элементов, обнаружено ( $1^{-3}$ ) два различных типа структур: шеелита (при  $R_A$ , близком к значениям ионных радиусов группы церия  $La^{3+} - Sm^{3+}$  1,04 — 0,97) и вольфрамита (при  $R_A$ , близком к значениям ионных радиусов группы иттрия  $Gd^{3+} - Lu^{3+}$  0,94 — 0,8).

Таблица 1

Химическая характеристика исходных окислов

Название окисла	Содержание чистого окисла в %	Содержание примеси в %
$La_2O_3$	98,9	Ce — 0,5; Pr < 0,1; Nd — 0,3; Sm — 0,1; Si — 0,01; Mg — 0,03
$CeO_2$	99,2	La < 0,1; Y — 0,7; Si — 0,01; Mg — 0,05; Mn — 0,001
$Pr_2O_3$	99,5	Ce < 0,1; Nd — 0,3; Fe < 0,01; Cu < 0,005
$Nd_2O_3$	99,6	La < 0,1; Ce — 0,2; Mg — 0,01; Fe < 0,03; Cu — 0,001; Pb — 0,01
$Sm_2O_3$	99,7	Y — 0,2; Dy < 0,1; Ho < 0,1; Nd < 0,1
$Gd_2O_3$	98,67	TR — 1,3; Ca — 0,02; Fe < 0,01; Cu < 0,05
$Dy_2O_3$	98,41	TR — 1,05; Ca — 0,07; Fe < 0,01; Cu < 0,005
$Er_2O_3$	99,1	Y — 0,5; Yb — 0,3; Ce — 0,1; Mg — 0,1
$Yb_2O_3$	99,95	Tr < 0,1; Ca — 0,03; Fe < 0,01; Cu < 0,005
$Nb_2O_5$	99,7	Ta — 0,2; Ti < 0,1

Важно было изучить кристаллическую структуру соединений  $TRNbO_4$  и выяснить, образуют ли редкоземельные элементы один непрерывный изоструктурный ряд  $TRNbO_4$  или, по аналогии с вольфраматами и молибдатами, последовательное замещение одних редкоземельных элементов другими, с меньшими ионными радиусами, приводит к морфотропному изменению кристаллической структуры. Кроме того, важно было установить возможные структурные связи между этими соединениями и минералами группы фергусонита (Y, TR)  $(Nb, Ta)O_4$ .

Для этой цели были синтезированы и изучены рентгенографически соединения типа  $TRNbO_4$  со следующими редкоземельными катионами  $TR^{3+}$ : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb (см. табл. 2). Синтез производился сплавлением эквивалентных количеств  $TR_2O_3$  и  $Nb_2O_5$  в пламени кислородно-водородной горелки и в пламени вольтовой дуги. Химическая характеристика окислов, использованных для синтеза, приведена в табл. 1.

Рентгеновское исследование указанных выше соединений типа  $\text{TRNbO}_4$  показало, что все они независимо от размеров иона  $\text{TR}^{3+}$  образуют один непрерывный изоструктурный ряд. По мере уменьшения ионных радиусов от  $\text{La}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  происходит лишь закономерное уменьшение размеров элементарной ячейки от  $\text{LaNbO}_4$  к  $\text{YbNbO}_4$ .

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек искусственных соединений типа  $\text{TRNbO}_4$

Атомный номер TR	Ионный радиус $\text{TR}^{3+}$ (°)	Соединение	a, кХ	b, кХ	c, кХ	$\beta$
57	1,04	$\text{LaNbO}_4$	5,196	11,488	5,564	85°30'
58	1,02	$\text{CeNbO}_4$	5,158	11,400	5,523	85°30'
59	1,00	$\text{PrNbO}_4$	5,153	11,324	5,506	85°30'
60	0,99	$\text{NdNbO}_4$	5,140	11,267	5,472	85°30'
61	—	$\text{PmNbO}_4$	—	—	—	85°30'
62	0,97	$\text{SmNbO}_4$	5,111	11,180	5,430	85°30'
63	0,97	$\text{EuNbO}_4$	—	—	—	85°30'
64	0,94	$\text{GdNbO}_4$	5,094	11,070	5,375	85°36'
65	0,89	$\text{TbNbO}_4$	—	—	—	85°36'
66	0,88	$\text{DyNbO}_4$	5,080	10,964	5,310	85°30'
67	0,86	$\text{HoNbO}_4$	—	—	—	85°30'
68	0,85	$\text{ErNbO}_4$	5,045	10,893	5,267	85°30'
69	0,85	$\text{TuNbO}_4$	—	—	—	85°30'
70	0,81	$\text{YbNbO}_4$	5,030	10,798	5,237	85°30'
71	0,80	$\text{LuNbO}_4$	—	—	—	85°30'

Приведенные в табл. 2 параметры вычислены по дебаеграммам, полученным на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении в камере с диаметром кассеты 143 мм.

Систематические ошибки при вычислении межплоскостных расстояний дебаеграмм исключались по особому снимку смеси с  $\text{NaCl}$ . Возможные ошибки в определениях параметров следующие:  $\Delta a = \Delta c = \pm 0,003$  кХ,  $\Delta b = \pm 0,006$  кХ,  $\Delta \beta = \pm 6'$ . Проведенные исследования показали, что соединения типа  $\text{TRNbO}_4$  изоструктурны моноклинной модификации (Y, TR)  $\text{NbO}_4$ , получаемой в результате нагревания и последующего охлаждения природного фергусонита (<sup>5,6</sup>), и относятся к пространственной группе J2. Элементарная ячейка этих соединений содержит 4 формульных единицы  $\text{TRNbO}_4$ , а их кристаллическая структура представляет собой искаженную структуру типа шеелита. Ионы  $\text{Nb}^{5+}$  находятся внутри несколько искаженных тетраэдров из ионов кислорода, а ионы  $\text{TR}^{3+}$  — внутри многогранника с координационным числом 8.

Исследования на высокотемпературной ионизационной установке конструкции П. Ф. Коновалова и А. И. Ефремова (<sup>7</sup>) показали, что при нагревании соединений типа  $\text{TRNbO}_4$  происходит переход их моноклинной ячейки в тетрагональную. Этот переход является обратимым, осуществляется постепенно по мере изменения температуры и носит «сдвиговый» характер (<sup>8</sup>). Интересно отметить, что аналогичное поведение решетки при нагревании обнаружил Мак-Кензи (<sup>9</sup>) у натриевых полевых шпатов, переход которых из триклинной модификации в моноклинную и обратно также осуществляется постепенно.

Всесоюзный научно-исследовательский,  
геологический институт

Поступило  
9 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Brandt, Arkiv f. Kemi, 17A, 15, 1 (1943). <sup>2</sup> К. Brandt, Arkiv f. Kemi, 17A, 6, 1 (1943). <sup>3</sup> L. G. Billen, A. L. Nylander, Arkiv f. Kemi, 17A, 4, I (1943). <sup>4</sup> Г. Б. Бок и й, Введение в кристаллохимию, М., 1954, стр. 121. <sup>5</sup> А. И. Комков, Зап. Всесоюз. минерал. общ., сер. 2, 86, 432 (1957). <sup>6</sup> А. И. Комков, Кристаллография, 4, в. 4 (1959). <sup>7</sup> П. Ф. Коновалов, А. И. Ефремов, Зап. лаб., 7, 824 (1956). <sup>8</sup> M. J. Buerger, Am. Mineralogist, 33, 3—4, 101 (1947). <sup>9</sup> N. S. MacKenzie, Am. J. Sci., Bowen volume, pt. 2, 319 (1952).



Д. О. ОНТОВ

## ЛИЛЛИАНИТ БУКУКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И УСЛОВИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 24 II 1959)

Лиллианит, крайне редко встречающийся в природе минерал из группы вольфраматов свинца состава  $Pb_3Bi_2S_6$ , был впервые описан Х. Ф. Келлером и Х. А. Келлером <sup>(1)</sup> в 1885 г. из рудника Лиллиан (Колорадо), а затем в 1910 г. Г. Флинком <sup>(2)</sup> из рудника Гладхеммер (Швеция).

Позднее было выяснено, что так называемый лиллианит из рудника Лиллиан представляет смесь трех минералов — кобеллита, висмутита и арсенита <sup>(3)</sup>. Образцы лиллианита из Гладхеммера, по данным Уэлкер и Томпсона <sup>(4)</sup>, были гомогенными и не содержали включений других минералов, химический анализ материала подтвердил старые данные Флинка и Линдгрена <sup>(5)</sup>.

Однако, по исследованиям Л. Г. Берри <sup>(6)</sup> лиллианит из Гладхеммера представляет собой смесь галеновисмутита и галенита, что дало этому автору основание высказать сомнение в существовании лиллианита как самостоятельного минерального вида.

Вместе с тем, в современных минералогических справочниках <sup>(7-9)</sup> имеются неполные данные об этом минерале или таковые вообще отсутствуют <sup>(10)</sup>. Недостаточно освещены в литературе также условия его образования.

На территории СССР лиллианит до сих пор достоверно установлен не был \*.

При изучении руд Букукинского вольфрамитового месторождения лиллианит был встречен нами в пологопадающей жиле № 53. Здесь он наблюдался в тесной парагенетической ассоциации с описанным ранее В. Ф. Бабановым <sup>(12)</sup> игольчатым козалитом, а также с кальцитом (папиришпатом), азуритом и другими минералами, преимущественно в друзовых пустотках среди жильного кварца.

Лиллианит обычно образует сплошные зернистые агрегаты неправильной формы размерами от 1—2 до 3—4 см в диаметре, на которых нарастают игольчатые и шестоватые кристаллы козалита (рис. 1). Подобные образования лиллианита часто выполняют промежутки между кристаллами друзовидного кварца.

В ряде мест сплошные агрегаты лиллианита встречаются в карбонатных породах, выполняющих друзовые пустотки. Однако в этих случаях лиллианит составляет центральную часть этих обособлений, а периферия их сложена игольчатым и таблитчатым козалитом, переходящим затем в игольчатые шестоватые его разновидности.

Макроскопически зернистые агрегаты лиллианита имеют стально-серый цвет, сильный металлический блеск и твердость около 2—2,5. В отраженном свете они сложены короткотаблитчатыми зернами размерами от 0,05—0,1 до 0,5—0,7 мм.

Лиллианит обладает светло-серой окраской с кремовым оттенком; отражательная способность его высокая и близка к таковой висмутита <sup>(44—</sup>

\* Минерал, близкий к лиллианиту, отмечается в работе С. М. Курбатова <sup>(11)</sup>.

45%). Анизотропия отчетливая, двуотражение слабое, но заметное в воздухе; относительный рельеф — II группы; хорошо полируется. Включений других минералов не содержит. Диагностическое травление: от  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) быстро бурет и темнеет;  $\text{HCl}$  (1 : 1) вызывает слабое побурение в течение 1,5—2 мин.; от  $\text{FeCl}_3$  образуется отчетливое бурое пятно по истечении 1—1,5 мин.; от  $\text{HgCl}_2$  в течение 1,5—2 мин. возникает заметно бурая, легко стирающаяся пленка. Остальные реактивы не действуют.

По положительному эффекту от  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HgCl}_2$  и более интенсивному воздействию  $\text{HCl}$  (1 : 1) лиллианит заметно отличается от козалиита.

Спектральный анализ лиллианита показывает высокое содержание В и Рb (целые проценты), заметное количество Ag и Sb (десять доли процен-

Таблица 1

№№ п.п.	Лиллианит Букуки				Козалит-эталон из Центрального Казахстана	
	обр. № 68/56		обр. № 732 <sup>б</sup> /57			
	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> , Å
1	4	3,50				
2			7	3,44	10	3,42
3	8	3,36	7	3,39		
4	5	2,97	3	2,97	10	2,95
5	10	2,89	7	2,89		
6					3	2,81
7	7	2,76				
8	2	2,35				
9	1	2,22				
10	9	2,13	10	2,13	1	2,13
11					5	2,09
12	10	2,03	10	2,04	7	2,02
13	3	1,946	4	1,958		
14					4	1,905
15					8	1,792
16	4	1,757	1	1,768		
17					1	7,12
18	3	1,449	7	1,451		
19					3	1,387
20	3	1,326	6	1,328	2	1,326
21	3	1,288	1	1,296	1	1,294

Примечание. Образец № 68/56 (жила № 53, штрек № 14) — массивный зернистый лиллианит из друзовой пустотки в жильном кварце; образец № 732<sup>б</sup>/57 (та же жила, очистной блок) — лиллианит из центральной части массивного обособления, окаймленного пластинчатым козалиитом, среди карбонатного гнезда в жиле.

та), а также немного Sn, Cu и Cd (сотые доли процента) и совсем мало Te, Mo и Ti (тысячные доли процента). В единичных пробах отмечается повышенное содержание Te (до 0,027%) и Se (до 0,017%).

Рентгенометрическое исследование лиллианита произведено Н. И. Органовой (образец № 68/56) и М. Яйценко (образец № 732<sup>б</sup>/57). Условия съемки: Fe-излучение,  $2R = 57,9$  мм,  $d = 0,6$  мм.

В литературе отсутствует эталонная рентгенограмма описываемого минерала, поэтому для сравнительной характеристики в табл. 1 приведены данные для эталона козалиита\* из Центрального Казахстана<sup>(13)</sup>.

Из табл. 1 видно, что рентгенограмма лиллианита резко отличается от таковой эталонного козалиита. Прежде всего наиболее интенсивными, а следовательно, характерными для лиллианита являются линии 2,13; 2,03; 2,89 и 3,36 Å, из которых первые две линии в козалиите представлены край-

\* Рентгенограмма игольчатого козалиита дана в работе В. Ф. Барабанова<sup>(10)</sup>, однако в ней имеется ряд дополнительных линий, обусловленный, видимо, примесью других минералов, что частично подтверждается заметным содержанием меди в анализе пробы.



Рис. 1. Массивное зернистое обособление лиллианита (1) с игольчатыми агрегатами козалита по периферии, локализованное у основания кристалла кварца (2) в друзовой пустотке

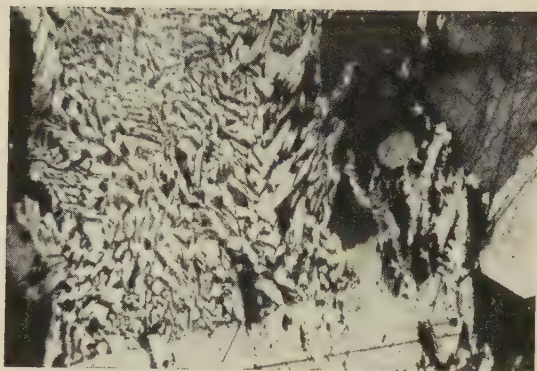


Рис. 2. Удлиненный таблитчатый кристалл козалита с графической структурой распада твердого раствора козалит (белое) + галанит (серое; протравлено  $\text{FeCl}_3$  в течение 10—20 сек.). Справа — изометричное зерно галенита, частично протравленное  $\text{FeCl}_3$ . Черное — кальцит. Полированный шлиф.  $80\times$

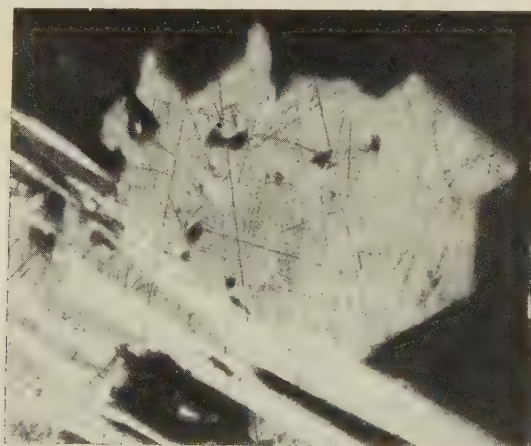


Рис. 3. Изометричное зерно галенита (серое; протравлено  $\text{FeCl}_3$ ) нарастает на пластинчатый кристалл козалита (белое), содержащий включения галенита (серое). Черное — кальцит. Полированный шлиф.  $80\times$





слабой и средней интенсивностью, а последние две совершенно в нем отсутствуют. Между тем диагностические линии козалита 3,42; 2,95 и 1,792 Å в лиллианите либо отсутствуют, либо наблюдаются в виде линий слабой и средней интенсивности. Отмечается существенное различие между этими минералами также и по второстепенным дебаевским линиям.

Таблица 2

Из табл. 2 видно, что образцы лиллианита из Букуки и Гладхеммера в составе очень близки, за исключением различия в содержании меди. Формула исследованного лиллианита Букуки представляется в следующем виде:

но соответствует теоретическому составу этого минерала.

В этих условиях в друзовых пустотках вначале образуются агрегаты протоктаблитчатых зерен лиллианита, в котором имеет место повышенное отношение  $Pb : Bi$  (3 : 2). Затем по периферии обособлений лиллианита происходит отложение удлиненных пластинчатых и таблитчатых зерен неустойчивого промежуточного соединения, близкого к козалиту, которое позднее, при падении температуры, претерпевает распад твердого раствора с образованием графической структуры козалит-галенита (рис. 2). Далее в зернистых обособлениях лиллианита и пластинчатого «козалита» образуются игольчатые и шестоватые агрегаты козалита с соотношением  $Pb : Bi = 2 : 2$ . Следовательно, козалит образуется при более низкой концентрации свинца в остаточном растворе, чем лиллианит.

Таким образом, устанавливается следующая последовательность отложения минералов Вi и Рb в друзовых пустотках по мере падения температуры: лиллианит → твердый раствор козалиит + галенит → козалиит → галенит.

Следует также отметить, что лиллианит, так же как и козалиит, встречается главным образом в самых нижних горизонтах жил. Эти своеобразные минеральные парагенезисы характеризуют наиболее глубинные корневые части рудных жил месторождения. В соответствии с этим положением лиллианит и козалиит при определенных геологических условиях могут быть использованы как минералогические критерии глубинности формирования кварц-сульфидно-вольфрамитовых жил одностадийного формирования.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
21 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. F. Keller, Н. A. Keller, J. Am. Chem. Soc., 7, 194 (1885). <sup>2</sup> G. Flink Arkiv kemi Min., Geol., 3, № 35, 1 (1910). <sup>3</sup> S. F. Emmons, I. D. Irving, G. E. Loughlin, Geol. Surv. Profess. Paper, 148 (1927). <sup>4</sup> T. L. Walker, E. Thomson, Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., № 12, 11 (1921). <sup>5</sup> G. Lindström, Geol. fören. i Stockholm förhandl., 11, 171 (1889). <sup>6</sup> L. G. Berry, The Am. Mineralogist, 25, № 11 (1940). <sup>7</sup> Е. Дана и др., Система минералогии, ИЛ, 1951. <sup>8</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. <sup>9</sup> P. Ramdohr, Erzminerale und ihre Verwachsungen, 1955. <sup>10</sup> В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, 1957. <sup>11</sup> С. М. Курбатов, Матер. по петрограф. и геохим. Кузнец. Алатау и Алтай; ч. 2 Тр. Совет. по изуч. производ. сил. АН СССР, сер. Сиб., в. 16. <sup>12</sup> В. Ф. Барабанов ДАН, 112, № 5, 938 (1957). <sup>13</sup> Л. П. Ермилова, В. М. Сендерова, ДАН 105, № 6 (1955). <sup>14</sup> F. Leutwein, A. G. Herrman, Geologie, Н. 8 (1954).



С. К. ГИПП

## ТИТАН В БОКСИТАХ КАЙРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 14 XI 1958)

Содержание титана в бокситах всегда превышает его кларк в земной коре. Различные исследователи объясняют это самыми разнообразными причинами (Л. С. Берг <sup>(3)</sup>, А. Д. Архангельский <sup>(1)</sup>, А. П. Виноградов <sup>(5)</sup>, И. И. Бушинский <sup>(4)</sup>, С. И. Бенеславский <sup>(2)</sup>).

Нами были получены данные о геохимии и минералогии титана в бокситах Кайракского месторождения, расположенного в Средней Азии.

Кайракские бокситы слагают хорошо выраженный пласт, который выделяется среди песчано-глинистых отложений континентального происхождения. Последние подстилаются породами древней коры выветривания, развитой на палеозойских хлоритизированных эффузивах, и перекрыты породами нижнеюрскими базальными конгломератами. Возраст вмещающих бокситов пород, а следовательно и самих бокситов, по данным Л. П. Коннова — верхнетриасовый. Источником материала для образования верхнетриасовых пород служила упомянутая кора выветривания.

Бокситы Кайракского месторождения имеют диаспоро-хлоритовый состав и бобово-оолитовое строение. Цементирующая оолитовая масса представлена хлоритом и мелкими рассеянными кристаллами диаспора. Оолиты и бобовины состоят преимущественно из диаспора.

В породах верхней части коры выветривания из титановых минералов был встречен только лейкоксен. Он образует скопления неправильной формы среди каолинитово-ментагаллуазитовой массы, обогащенной окислами гидроокислами железа. Химические анализы показали, что в верхней части коры выветривания содержится от 1,02 до 1,52%  $TiO_2$ .

В бокситах Кайракского месторождения во всех образцах без исключения были встречены лейкоксен и анатаз. Лейкоксен при этом распространен гораздо шире анатаза. При внимательном рассмотрении прозрачных шлифов оказывается, что нет участка боксита, который не был бы в той или иной степени обогащен лейкоксеном. Анатаз же встречается лишь в виде единичных зерен.

Лейкоксен в бокситах Кайрака присутствует в следующих формах выветривания.

1. Во-первых, он тонко распылен в основной диаспоро-хлоритовой массе боксита. В этом случае отчетливо видны следы течения осадка. Нередко наблюдаются следы растрескивания и расползания осадка, причем они подчеркиваются единственно распределением примеси лейкоксена. В трещинах обычно присутствуют хлорит и диаспор, т. е. минералы основной массы боксита. По форме выделения они идентичны основной массе боксита, отличаются чистотой и прозрачностью, так как загрязняющая примесь лейкоксена в них отсутствует. Это может свидетельствовать о неподвижности титана после образования этих трещин. Следует отметить, что оолиты и бобовины трещинами пересекаются.

2. Лейкоксен образует также многочисленные плотные скопления округлой или неправильной формы. В них отчетливо наблюдаются радиальные, иногда и других направлений трещинки, выполненные диаспором, хлоритом или каолинитом (рис. 1а). Подобные скопления обычно являются центрами образования оолитов и пизолитов. Их величина колеблется от 0,5 до 2,0 мм,

нередко она достигает 5—6 мм. Они могут состоять сплошь из лейкоксена, в других случаях наблюдается обогащение лейкоксеном диаспорового ядра оолитов. Эти растрескавшиеся скопления лейкоксена являются, по всей вероятности, раскристаллизовавшимися сгустками титанового геля; трещинки внутри них образовались в результате усыхания этих сгустков. Характерно, что в минералах, выполняющих трещинки в скоплениях лейкоксена, примесь последнего отсутствует.

3. Лейкоксеном почти всегда обогащены концентры оолитов, состоящие из диаспора и хлорита или из одного диаспора. Его концентрические скопления нередко встречаются также вокруг какого-либо ядра (пустоты бобовинки и пр.) (рис. 1).

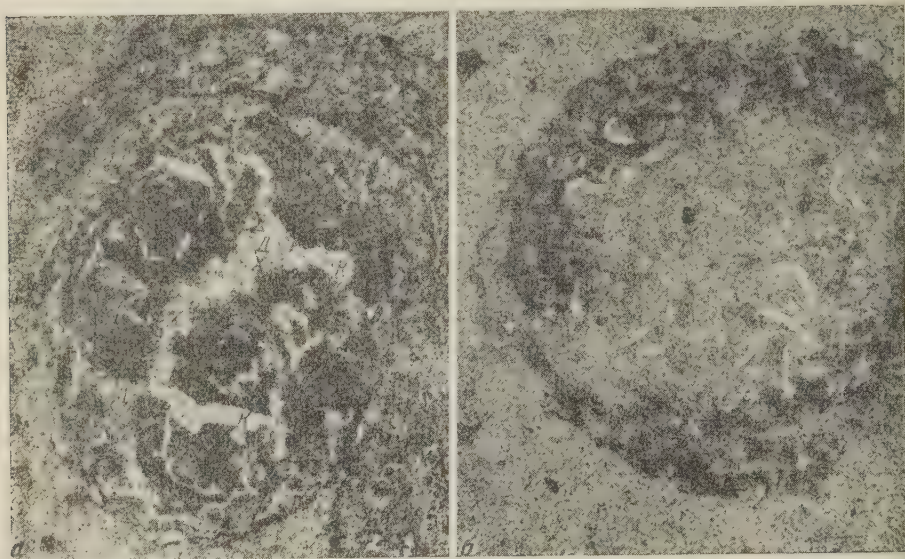


Рис. 1. а — растрескавшееся скопление лейкоксена (черное); в трещинках диаспор (Д), хлорит (х) и каолинит (к); вокруг видны концентрические выделения лейкоксена; в породах видны черные угловатые скопления лейкоксена, напоминающие по своей форме обломки. б — кольцообразное выделение лейкоксена вокруг скопления червеобразных кристаллов каолинита; черные угловатые образования, имеющие форму обломков, представлены лейкоксеном. 90 ×, без анализатора

4. В бокситах Кайракского месторождения отмечается присутствие угловатых образований лейкоксена, напоминающих по своей форме обломки (рис. 1б). Их размер обычно не превышает 0,01—0,05 мм. Границы с вмещающим веществом четкая. Эта форма выделения лейкоксена является, вероятно, следствием попадания в осадок обломков минералов, в состав которых входил титан. При диагенезе или последующих процессах первичные титановые минералы разложились с образованием лейкоксена.

5. Иногда распределение лейкоксена подчеркивает реликтовую обломочную текстуру боксита. Основная хлоритовая масса боксита здесь представлена хлоритом, но распределение лейкоксена показывает бывшее обломочное строение осадка. Лейкоксен может преобладать в основной массе, тогда в пределах участка, соответствующего обломку, он отсутствует (рис. 1). В других случаях, наоборот, лейкоксеном бывает обогащен реликт обломка. Нередко при этом ясно видна реликтовая порфирировая структура, которая была присуща обломку. Очевидно, в осадке при формировании боксита произошли глубокие химические изменения, которые усреднили химический состав всех обломков, попавших в осадок. Титан в перераспределении вещества не участвовал, и лейкоксен остался на месте. Распространение лейкоксена дает представление о первичной текстуре породы.



6. Интересны выделения лейкоксена, характерные для каолиновых бовин из дебокситизированных пород. Замещение диаспора каолином оолитов и бовин обычно начинается с ядра или происходит по отдельным концентрам. Встречаются оолиты и бовины, замещенные каолином частично, так и полностью. Явление это, по всей вероятности, связано

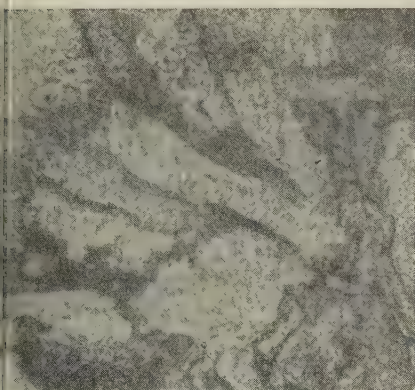


Рис. 2. Реликтовая обломочная текстура основной массы боксита, представленной каолином; темно-серое — участки, обогащенные лейкоксеном. 90 X, без анализатора

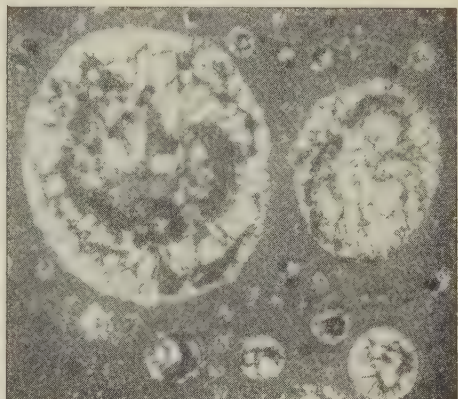


Рис. 3. Дебокситизированные оолиты, представленные каолином (белое); черные участки внутри них являются скоплениями лейкоксена. 20 X, без анализатора

поверхностными процессами. При замещении диаспора каолином оолитовое строение теряется. Лейкоксен, который в диаспоровой массе рассеян

более или менее равномерно, образует в каолините обособленные выделения неправильной затыливой формы, многочисленными нитевидными ответвлениями (рис. 3). Анатаз, как уже отмечалось, встречается в кайраках бокситах гораздо реже лейкоксена. Редкие его кристаллы приурочены чаще всего к местам скопления лейкоксена, описанным выше. Их размер обычно около 0,03 мм, форма чаще всего неправильная. Хорошо ограненные кристаллы анатаза иногда выполняют вместе с каолином пустотки, наблюдаемые опять-таки около скоплений лейкоксена.

Химические анализы показывают, что в бокситах Кайракского месторождения двуокись титана составляет 2,5 — 3,5 вес.%. Диаспоровые оолиты и бовины содержат около 5,5%  $TiO_2$ , в то время как в хлоритовой основной массе присутствует не более 2,0%  $TiO_2$ .

Для разреза бокситового пласта Кайракского месторождения нами был построен график, отражающий содержание основных компонентов (рис. 4). При рассмотрении его видно, что кривые содержания  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$  близки по своей конфигурации, а кривые  $SiO_2$ ,  $FeO$  и  $MgO$  обратны им. Это говорит о том, что титан в бокситах Кайракского месторождения геохимически близок к алюминию и трехвалентному железу.

Лейкоксен из коры выветривания и лейкоксен, отобранный из оолитов, анализировались при помощи рентгеновского метода. Полученные рентге-

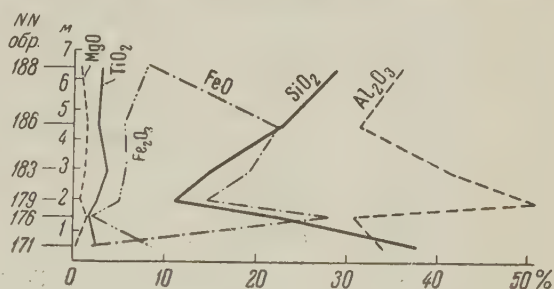


Рис. 4. График содержания основных компонентов в пласте боксита Кайракского месторождения



нограммы показали, что в обоих случаях лейкоксен состоит из кристаллов анатаза. Так, на рентгенограмме образца, отобранного из оолитов, присутствуют почти все линии эталонного образца анатаза (табл. 1) и, кроме того, линии слабой интенсивности, не характерные для него. Они соответствуют интенсивным линиям дебаеграммы диаспора. По-видимому, в анализированный лейкоксен попала некоторая примесь диаспора вследствие недостаточной чистоты отбора. На рентгенограмме лейкоксена из коры выветривания также присутствуют все линии анатаза, и, кроме того, есть линии, принадлежащие метагаллузиту. Последний широко развит в верхней части коры выветривания и попал в лейкоксен при отборе образца.

Итак, в бокситах Кайракского месторождения титан геохимически на начальных этапах перераспределения вещества близок к алюминию. Основная масса титана присутствует в виде лейкоксена, который состоит из мельчайших кристалликов анатаза. Более крупные кристаллы анатаза встречаются в виде единичных зерен. При формировании осадка титан из коры выветривания приносился как механическим путем (в виде взвешенных частиц лейкоксена, с обломками титановых минералов и обломками лейкоксеном пород), так и в виде сгустков геля двуокиси титана.

Т а б л и ц а

Межплоскостные расстояния лейкоксена из коры выветривания и бокситов Кайракского месторождения и анатаза (эталонный образец)

№№ лп.	Лейкоксен из коры выветривания		Лейкоксен из бокситов		Анатаз (эталонный образец)		№№ лп.	Лейкоксен из коры выветривания		Лейкоксен из бокситов		Анатаз (эталонный образец)	
	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å		<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i>
1	4	6,99*					19	5	1,661	6	1,665	7	1,
2	6	5,41*					20			7	1,631**		
3	4	4,98*					21			2	1,524**		
4			4	3,95**			22	10	1,483*	9	1,480	6	1,
5	4	3,85*	2	3,88			23	3	1,454	3	1,424**		
6	10	3,49	10	3,50	10	3,47	24			3	1,376**		
7	1	2,77					25	2	1,363	3	1,358	3	1,
8	2	2,67					26	2	1,340	2	1,339	4	1,
9	7 дв. сл.	2,53—2,50*	5	2,55			27	2	1,312				
10	7 ш.	2,34	5	2,38	4	2,39	28	2	1,285*	2	1,289		
11					4	2,35	29	2	1,268	7	1,265	6	1,
12			4	2,31	4	2,305	30	2	1,236*			4	1,
13	1	2,19	4	2,12**	2		31	2	1,164			4	1,
14			7	2,07**			32	1 ш. р.	1,053			3	1,
15	1	1,985*	2	1,954**			33	2	1,041			6	1,
16	5	1,891	8	1,888	9	1,878	34					2	1,
17	3	1,840*					35					2	1,
18	5	1,699	7	1,699	7	1,689	36					2	1,

\* Линии, принадлежащие метагаллузиту. \*\* Линии, принадлежащие диаспору.

В первоначальную стадию диагенеза осадка титан наряду с алюминием участвовал в образовании оолитов, причем формирование последних началось с выпадения сгустков геля двуокиси титана. В дальнейшем титан в осадке оставался неподвижным, в то время как алюминий был подвижен и его минералы присутствуют в трещинках, секущих участки, обогащенные лейкоксеном. При поверхностных процессах происходит некоторое перераспределение лейкоксена — он выделяется внутри образующихся каолинитовых бобовин в виде обособленных скоплений. Кристаллизация редких зерен анатаза произошла предположительно в эпигенетическую стадию.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Тр. Конфер. по генезису руд железа, алюминия, марганца, Изд. АН СССР, 1937. <sup>2</sup> С. И. Бенеславский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1953). <sup>3</sup> Л. С. Берг, Изв. Всесоюз. геогр. общ., 77, в. 1—2 (1954). <sup>4</sup> Г. И. Бушинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1956). <sup>5</sup> А. П. Виноградов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1957). <sup>6</sup> Л. П. Коннов, Изв. АН УзССР, сер. геол., № 2 (1957).

А. П. ЛИСИЦЫН

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ И СОСТАВЕ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ГЕОЛОГИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 III 1959)

Под взвешенными веществами, или взвесью, понимаются все частицы, находящиеся в толще морской воды и имеющие размер от 1 мм до 0,1—0,01 м. Изучение более крупного материала, состоящего главным образом из организмов зоопланктона, относится уже к области биологии, частицы мельче 0,01 м получать методически очень сложно.

В последние годы в связи с решением ряда вопросов современного осадкообразования, а также различных проблем океанологии, появилась необходимость всестороннего исследования взвеси. Наряду с большим теоретическим интересом изучение взвешенного материала имеет и важное практическое значение.

Долгое время работа по исследованию взвеси тормозилась из-за отсутствия надежной методики получения больших объемов воды с любых глубин океанов, а также извлечения очень незначительных количеств тончайших частиц, взвешенных в воде. За последние годы в Институте океанологии АН СССР разработаны и внедрены в практику экспедиционных работ два новых приема массового сбора и изучения взвеси: полуавтоматическая мембранная ультрафильтрация<sup>(1)</sup> и сепарация с применением промышленных и лабораторных сепараторов (до 150 т воды в сутки)<sup>(2,3)</sup>. Наряду с этим применены погружные насосы, позволяющие получать до 5—7 т воды в час с глубин до 200 м, а также батометры объемом 200 л из нержавеющей стали для работы на любых глубинах океана. Разработана также проточная коагуляционная установка для осаждения наиболее тонкого взвешенного материала с применением электролитов.

С использованием новых приборов и методов удалось собрать количества взвеси, вполне достаточные для ее всестороннего исследования методами, принятыми для изучения донных осадков.

В настоящее время из Индийского, Тихого и Атлантического океанов, а также дальневосточных морей, Антарктики, Балтийского, Северного, Красного и Средиземного морей Институтом океанологии получено около 8 тыс. проб на мембранных ультрафильтрах и несколько сотен сепарационных проб весом в несколько десятков килограммов. Эти пробы систематически собирались не только с поверхности, но и по вертикальным разрезам, вплоть до максимальных глубин глубоководных океанических впадин<sup>(4)</sup>.

По происхождению взвешенный в морской воде материал может быть терригенным (перенесен реками, продукты береговой абразии, ветровой деятельности), биогенным (живые организмы, остатки и выделения организмов), хемогенным (в особенности  $\text{CaCO}_3$ , соединения железа, марганца и др.) или вулканогенным (продукты деятельности надводных и подводных вулканов).

Имеющиеся данные показывают, что количество взвеси в поверхностных слоях вод океанов и морей колеблется в широких пределах от 0,5 до 4—5 г/м<sup>3</sup> достигая в зонах «цветения» фитопланктона и близ устьев рек 10—15 г/м<sup>3</sup> а в некоторых случаях и значительно больших величин. Для открытых частей океанов наиболее обычны содержания взвеси от 0,5 до 1,5 г/м<sup>3</sup>. В морях концентрация взвеси обычно выше, чем в океанах, что связано как с более обильным поступлением минерального материала, так и с богатством органической жизни. Так, например, для Берингова моря среднее значение колеблется от 2 до 4 г/м<sup>3</sup> с возрастанием в отдельных местах до 10—13 г/м<sup>3</sup>, в Курильских проливах от 1 до 4 г/м<sup>3</sup>, в Балтийском море в время цветения — до 7—10 г/м<sup>3</sup>, в Кильской бухте 1—3 г/м<sup>3</sup> <sup>(5)</sup>, в антарктических водах от 0,5 до 2 г/м<sup>3</sup>.

Распределение взвеси находится в тесной связи с климатической зональностью, зависит от физико-географической обстановки. В поверхностных слоях большое значение имеют также сезонные изменения (поступление речной взвеси, развитие планктонных организмов, абразии и др.).

В пределах деятельного слоя распределение взвеси очень неравномерно пятнисто. Наряду с планктонными организмами важную роль здесь играет изменение плотности морской воды. При наличии слоя скачка плотности он четко прослеживается и по резкому возрастанию концентрации взвешенных частиц. В придонных водах шельфа по концентрации взвеси удается определять глубину волнового воздействия: взмучивание донных осадков отмечается по возрастанию концентрации взвеси в придонном слое. Для шельфовых вод Антарктики с нарушенной стратификацией наблюдается беспорядочное распределение взвеси по вертикали; та же картина имеет место и на мелководьях после сильных штормов с перемешиванием вод.

Для глубинных океанских вод типичны более низкие содержания взвеси, чем на поверхности, изменения концентрации становятся не столь резкими, «пятнистость» исчезает. Если в пределах деятельного слоя (0—200 м) концентрация взвеси местами достигает 10—15 г/м<sup>3</sup>, то для глубинных вод цифры находятся в пределах от 0,2 до 2—3 г/м<sup>3</sup>. В отдельных местах отмечаются повышенные содержания взвеси <sup>(6)</sup>.

На разрезах через океаны прослеживается возрастание концентрации взвеси в глубинных слоях вод по мере приближения к материкам, а также к отдельным островам и подводным поднятиям. При этом близость суши отмечается на очень значительных расстояниях (до 300—500 км) и на больших глубинах по появлению «языков» повышенных содержаний взвеси или отдельных «облаков» взвеси, протягивающихся от материкового склона в океан. По взвеси очень четко прослеживаются процессы сбрасывания тонкого осадочного материала с шельфа в прилежащие океанские котловины. Как в пределах деятельного слоя, так и в глубинных водах встречаются отдельные облака взвеси, иногда весьма значительной мощности и протяженности.

Общее количество взвешенного материала, находящегося в толще воды под 1 м<sup>2</sup> поверхности океана, весьма значительно. По нашим определениям для разных мест океанов эта величина колеблется от 2000 до 9000 г, чаще всего 4—6 тыс. г (частицы крупнее 0,7  $\mu$ ). Средняя концентрация взвеси в столбе воды (определенная методом среднего взвешенного) для нескольких сотен станций оказалась для Индийского океана в пределах от 0,8 до 2,5 г/м<sup>3</sup>, чаще всего около 1 г/м<sup>3</sup>.

Если принять средний диаметр взвешенных частиц около 1  $\mu$ , что является, как показывает механический анализ, вполне допустимым, то общая площадь частиц, взвешенных в столбе воды под 1 м<sup>2</sup> поверхности океана составляет 10—50 тыс. м<sup>2</sup>. Отсюда понятно огромное влияние взвеси на геохимические процессы в толще вод: взвесь сорбирует на своей поверхности многие элементы, изменяя химический состав определенных слоев морской воды, в некоторых случаях отдает захваченные элементы, растворяется, а также захватывает из воды и захороняет в донных осадках ряд элемен-



в и соединений. Эта важная сторона процесса современного осадкообразования пока не получила достаточного освещения.

Гранулометрический состав взвеси, собранной методом сепарации, на основе нескольких сотен определений выполнен для Антарктики, Индийского и Атлантического океанов, а также для Красного и Средиземного морей. Анализы показали тонкости взвешенного в поверхностных слоях вод материала: частиц меньше 0,01 мм во взвеси обычно содержится от 70 до 80%, мелкоалевритового материала до 15—30%, а крупного алеврита песчаного материала — не более 0,5—1%. Фракция взвеси менее 1  $\mu$  составляет до 30—60%. По сравнению с донными осадками, полученными из тех же точек, взвесь с поверхности отличается большей тонкостью; при ее осаждении происходит селекция с осаждением лишь наиболее крупных частиц. Мелкий материал частично растворяется (особенно тонкие опаловые панцири диатомовых и фораминифер), частично не осаждается на дне из-за слабых придонных течений.

Вещественный состав взвеси изучен подробно пока лишь для поверхностных слоев и деятельного слоя. В составе взвеси может быть выделена минеральная и органическая части. В последней наибольшее значение имеют организмы зоо- и фитопланктона, бактерии. Соотношения между этими двумя частями взвешенного вещества меняются от места к месту. Сравнительная оценка роли органической части в составе взвеси может быть дана по содержанию во взвешенном материале элементов и соединений, играющих наиболее важную роль в сложении планктонных организмов: органического углерода, аморфного кремнезема, карбоната кальция. По А. П. Вигорадову (?),  $C_{орг}$  составляет у разных видов планктона от 30 до 60%,  $SiO_2$  аморфн у диатомовых водорослей — до 70%,  $CaCO_3$  у диатомовых до 10%, и у фораминифер планктонных до 70% (на сухой вес). Таким образом, сумма трех основных компонентов может быть мерой органогенности взвеси.

Химическими анализами для Индийского океана удалось установить, что пробы взвеси с поверхности содержат от 4 до 30%  $SiO_2$  аморфн, причем вне зон «цветения» фитопланктона средние содержания колеблются от 5 до 15% (все анализы на сухое вещество). Содержание  $C_{орг}$  в этом районе в пределах от 3 до 15%, а вне зон цветения 3—10%. Содержание  $CaCO_3$  в южной части океана не превышает 1—2%, а в центральной части — не более 5%. Соотношение  $SiO_2$  аморфн :  $C_{орг}$  может служить мерой кремнистости организмов взвеси. У берегов Антарктиды это соотношение в 1,5—3 раза ниже, чем в океане в зоне распространения диатомовых илов, что обусловлено сменой неритического комплекса диатомовых на океанический, более обогащенный кремнеземом на единицу органического вещества. Органическая часть взвеси, определенная по сумме основных компонентов ( $C_{орг} + SiO_2$  аморфн +  $CaCO_3$ ), меняется в пределах от 10 до 40%, составляя чаще всего 10—20%. Для Берингова моря эта величина осенью составляет около 10%. Таким образом, по имеющимся данным повсеместно, кроме отдельных районов цветения фитопланктона, основную часть взвеси обычно составляет минеральный материал, количество которого в 2—5, а местами более чем в 10 раз превышает количество органического материала.

Обращает на себя внимание близкая связь в распределении взвеси и массы сестона, что обусловлено тем, что на основной минеральный материал взвеси в ряде мест накладывается еще существенная дополнительная компонента — организмы планктона, что и приводит к росту содержания взвеси в районах цветений фитопланктона. В открытой части Берингова моря осенью во взвеси из поверхностного слоя вод определено 0,6%  $Fe_2O_3$ ; 0,6%  $MnO$ ; 5—8%  $CaCO_3$ ; 2—3, 5%  $SiO_2$  аморфн при среднем содержании  $SiO_2$  от 11 до 37%.

Методом количественного и полуколичественного спектрального анализа удастся на малых навесках с мембранных ультрафильтров определить содержание большого количества элементов как из поверхностных

слоев воды, так и по вертикальным разрезам <sup>(8)</sup>. Дополнительные данные по спектральному составу взвеси из Тихого, Индийского и Атлантического океанов показывают, что концентрация ряда элементов, определенная спектральным методом, колеблется в весьма широких пределах, подчиняясь ряду закономерностей зонального и местного значения. Многие элементы тяготеют к выносам рек, для других прослеживается тесная связь с развитием планктонных организмов, некоторые элементы тяготеют к определенным участкам побережий. Однако большая часть элементов находится в зависимости от нескольких факторов одновременно.

Начатое изучение минералогического состава взвеси позволяет говорить о тесной связи минералогических комплексов взвеси с питающими провинциями и водными массами. Исследование фракции взвеси меньше 1 м с применением электронного микроскопа, рентгена и термоанализа показало в сепарационных пробах из Антарктики наличие кварца, полевого шпата, опала и гидрослюд. В центральных частях Индийского океана и в Бенгальском заливе комплекс глинистых минералов взвеси соответствует питающим провинциям Австралии и Южной Азии. Зависимость от питающих провинций еще более четко прослеживается в мелко- и крупнообломочных фракциях взвеси. По мере развития методики представится возможным на основе изучения минерального и биологического состава взвеси из морской воды определять водные массы различного происхождения, а также районы их формирования <sup>(9)</sup>.

По мере осаждения взвешенных частиц происходят значительные изменения в гранулометрическом и вещественном составе, причем они захватывают как минеральную, так и органическую части. Существенные изменения определяются под микроскопом при осаждении диатомовых водорослей. Весьма распространенные в поверхностных слоях моря *Rhizosolenia*, *Chaetoceras*, а в антарктических водах также *Corethron*, имеющие тонкий кремневый панцирь, быстро разрушаются в толще вод. На глубинах 200—500 м от этих водорослей сохраняются только шипы, а также отдельные «обтаявшие» фрагменты. В водорослях, лишенных кремнистой оболочки, происходит быстрый распад органического вещества, и придонные слои океана они почти никогда не достигают. За счет растворения и разложения форм без оболочки и с тонкой кремнистой оболочкой происходит обогащение глубинных слоев взвеси, а также донных осадков формами с прочным панцирем (*Coscinodiscus*, *Asteromphalus*, *Biddulphia* и др.). В холодных водах быстро идет растворение также и мелких планктонных фораминифер с карбонатным панцирем. По нашим определениям, в океане дна достигает лишь  $1/10$ — $1/30$  часть органического вещества, взвешенного в поверхностных слоях, в основном это вещество крупных частиц или частиц, имеющих массивный панцирь, и особо устойчивые фракции органического вещества. Дна достигает  $1/2$ — $1/4$  часть  $\text{SiO}_2$  аморфн, связанной с панцирями диатомовых, т. е. растворение кремнезема в толще вод идет значительно медленнее, чем разложение органического вещества. В ряде случаев в районах с океанскими глубинами происходит обогащение донных осадков кремнеземом по сравнению со взвесью более чем в 2 раза, что обусловлено уменьшением разбавляющей роли органического вещества и обогащением крупными панцирями.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
3 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 19 (1956). <sup>2</sup> А. П. Лисицын, А. В. Живаго, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 6 (1958). <sup>3</sup> А. П. Лисицын, А. В. Живаго, Сборн. Морская антарктическая экспедиция на д/э «Обь» 1955—1956, М., 1958. <sup>4</sup> А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 12 (1955). <sup>5</sup> I. K. Greuter, d. Deutsch Zoologen, 2, bis 6 (1949). <sup>6</sup> П. Л. Безруков, ДАН, 114, № 2 (1957). <sup>7</sup> А. П. Виноградов, Тр. Биогеохимич. лаб. АН СССР, 3, 4, 6 (1944). <sup>8</sup> Н. В. Лисицын, А. П. Лисицын, ДАН, 104, № 4 (1955). <sup>9</sup> А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 13 (1955).

А. А. МАНИНА

# ДИНАМИКА ВКЛЮЧЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО ФОСФОРА $P^{32}$ В ТКАНИ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ БЕЛЫХ КРЫС

(Представлено академиком Н. Н. Анчиковым 2 I 1959)

Биохимическими исследованиями установлена огромная роль процессов фосфорилирования в развитии и жизнедеятельности организма. Ассимиляция неорганического фосфора, сопровождающаяся процессами дыхания гликолиза, дающими энергию, является предпосылкой для процессов синтеза и построения биологических структур (<sup>1-3</sup>). Известно также, что функциональное состояние нервных клеток находится в тесной связи с обменом фосфатидов (<sup>4, 5</sup>). Однако морфологический анализ этих процессов последнего времени отсутствовал. Применение радиоактивного изотопа фосфора позволяет следить за ходом ассимиляции фосфора и скоростью обновления (<sup>6, 7</sup>). Исследование проведено на белых крысах. В работе использованы эмбрионы, новорожденные, 10-дневные и взрослые животные. Поставлено две серии опытов на 25 животных. Всем крысам каждой серии радиоактивный фосфор одновременно вводился подкожно по 7  $\mu$  Си грамм веса. Животные забивались путем декапитации в различные сроки 24 до 240 час. после введения  $P^{32}$ . Для автордиографии использована эмульсия НИКФИ типа Р по методике нашей лаборатории.

Динамика включения и распределение изотопа в нейронах различных отделов центральной нервной системы (ц. н. с.) изучена на следовых авторадиографиях 10-дневной экспозиции после нанесения эмульсии. Автографы окрашивались по Нисслию, азур II-эозином и использовались для гистологического и количественного анализа. Последний проведен путем подсчета зерен над изучаемыми участками при помощи сетки окулярмикрометра.

В табл. 1 представлены результаты количественного анализа включения  $P^{32}$  в ткань мозга больших полушарий развивающихся зародышей (включение у новорожденных условно принято за 100%).

Таблица 1

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что интенсивность включения увеличивается по мере роста эмбриона и дифференцировки клеточных элементов.

Максимальное включение радиофосфора в ткань мозга обнаруживается у новорожденных и достигает значительных размеров. Окраска препаратов по Браеш с применением рибонуклеазы показала топографическое совпадение расположения базофильного вещества в цитоплазме клеточных элементов больших полушарий с включением  $P^{32}$ . По данным авторов (<sup>8-10</sup>), базофилия тканей обуславливает высокополимерная рибонуклеиновая кислота (РНК) цитоплазматических структур, в которой держатся свободные кислотные остатки фосфорных групп.

У крыс 10-дневного возраста изучение динамики включения радиоактивного фосфора показало постепенное проникновение  $P^{32}$  в ткань ц. н. с.

Период развития	Число зерен на 100 $\mu^2$	
	абс.	в %
Новорожденные	9,41	100,0
20-дневные эмбрионы	6,47	68,9
18-дневные эмбрионы	4,14	44,1



Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что включение  $P^{32}$  в тк. ц. н. с. у 10-дневных крыс происходит постепенно и неравномерно. По

Т а б л и ц а

Часы после введ. $P^{32}$	Число зерен на 100 $\mu^2$							
	эпит. сосуд. сплет.	кл. Пур- кинье моз- жечка	двиг. кл. спин. мозга	двигат. кл. продолг. мозга	большие полушария			
					кл. аммон. рога	нервн. кл. 4-го слоя коры	молек. слой коры	бел. вещес:
0-дневные животные								
24	7,21	4,35	3,25	4,04	3,01	2,69	0,97	1,0
72	7,64	5,77	5,00	5,01	4,81	3,72	1,96	2,0
120	7,57	6,45	5,81	5,75	5,54	4,29	2,28	3,1
168	7,44	7,06	6,41	6,31	6,16	4,39	2,75	3,5
192	7,45	7,10	6,51	6,36	6,15	4,56	2,76	3,4
240	6,38	5,85	5,62	5,52	5,75	3,47	2,01	4,0
Взрослые животные								
24	6,48	3,36	2,25	2,76	2,65	2,28	0,92	1,0
72	6,59	6,04	4,52	5,07	4,16	3,59	1,99	2,6
120	7,39	6,36	5,25	5,54	4,69	3,84	2,33	3,3
192	7,18	6,55	5,41	5,94	4,99	4,31	2,35	3,3
240	6,44	5,52	4,62	4,90	3,29	2,99	1,94	3,7

тенсивности включения радиофосфора первое место занимают клетки Пуркинье, затем двигательные клетки спинного и продолговатого мозга, далее следуют пирамидные клетки аммонова рога и нейроны 4-го слоя коры. Заметна неравномерность обнаруживается и в одинаковых клетках в пределах одного слоя. Эпителий сосудистого сплетения желудочков мозга, в отличие от нейронов, обладает способностью более интенсивно и быстро включать  $P^{32}$ .

На рис. 1 и 2 показано включение  $P^{32}$  в различные участки ц. н. с.

К 192 час. после введения изотопа интенсивность включения его достигает максимальной во всех отделах ц. н. с., за исключением белого вещества. В последнем включение изотопа продолжается. Через 192 часа интенсивность включения  $P^{32}$  в ц. н. с. начинает снижаться, однако очень медленно, и к 240 час. уменьшается только на 13—20% по отношению к максимальному, в белом же веществе накопление  $P^{32}$  продолжает увеличиваться.

Аналогичная картина включения и распределения  $P^{32}$  в ткани ц. н. с. наблюдается у взрослых крыс в различные сроки после введения изотопа. Через 192 часа после введения изотопа обнаруживается максимальное количество треков во всех участках ц. н. с., за исключением белого вещества. В последнем включение продолжается и к концу опыта, т. е. через 240 ч. Накопление меченого фосфора в белом веществе мозга, отражающее процесс обновления фосфорорганических соединений в нервных волокнах, может быть связано с активно протекающими процессами синтеза и построения биологических структур в мягкотных оболочках нервных волокон, в частности в шванновских клетках. Следовательно, характер и соотношения в накоплении радиофосфора различными участками нервной системы, меченные для молодых крыс, сохраняются и у взрослых животных. В различных частях и структурах нервной системы, функционально отличающихся друг от друга, скорость фосфорного обмена различна. Однако между молодыми и взрослыми животными отмечаются количественные различия. При сопоставлении полученных данных видно, что включение метки в ткани взрослого животного идет менее интенсивно, чем в ткани растущего животного, что отражено на рис. 2. Из приведенных кривых следует, что максимальное включение радиофосфора у 10-дневных и взрослых животных достигается к 200 час. Разница в интенсивности накопления  $P^{32}$  между этими возрастными группами составляет 20—25%, хотя по данным некоторых авторов (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>) высота активности радиофосфора у молодых животных в 2—3 раза больше, чем у взрослых.



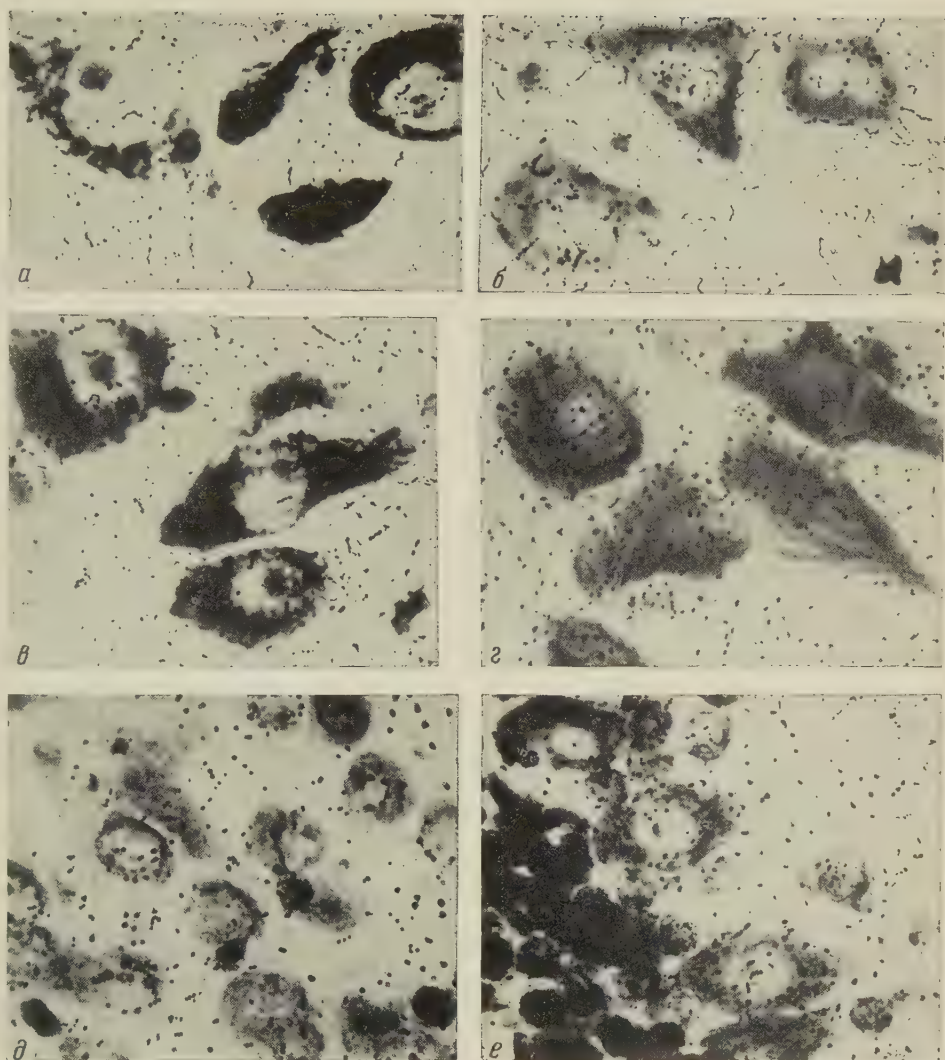


Рис. 1. Сравнительная интенсивность включения  $P^{32}$  в нервных клетках ц. н. с. 10-дневных крыс. Автографы различных отделов ц. н. с. Окраска — Ниссль. Иммерсия. *a* и *б* — двигательные клетки продолговатого мозга, *в* и *г* — двигательные клетки спинного мозга, *д* — пирамидные клетки 4-го слоя коры больших полушарий, *е* — клетки Пуркинье мозжечка; *a* и *б* — через 24 часа, *б*, *г* и *д* — через 92 часа и *е* — через 240 час. после введения  $P^{32}$



Сопоставляя интенсивность включения  $P^{32}$  в ткань больших полушарий новорожденных и 10-дневных животных, следует отметить, что у первых она выше более чем в два раза. Наши данные согласуются с результатами других исследователей (<sup>13</sup>, <sup>14</sup>). Эти автордиографические данные находятся в соответствии с гистохимическими исследованиями. Наиболее высокая базофилия ароматофильного вещества в цитоплазме нервных клеток различных отделов мозга является на препаратах, окрашенных по Нисслю и по Нисслю у новорожденных, несколько слабее базофилия у 10-дневных и затем у взрослых животных.

Таким образом, результаты автордиографического исследования показали, что проникновение радиоактивного фосфора в метки ц. н. с. является постепенным и длительным процессом. Максимальная интенсивность включения радиофосфора во всех исследованных отделах ц. н. с., за исключением белого вещества, достигается к 200 час. Включение  $P^{32}$  в белое вещество ц. н. с. происходит более медленно, и к 240 час. интенсивность включения продолжает нарастать. Динамика включения и распределения  $P^{32}$  в ц. н. с. молодых и взрослых животных имеет сходный характер. Распределение метки между различными отделами ц. н. с. у тех и других животных не является однородным и выявляет различный характер метаболизма в них. Ткань мозга зародышей в процессе его развития поглощает радиоактивный фосфор неравномерно. Интенсивность включения  $P^{32}$  увеличивается по мере роста эмбриона и дифференцировки клеточных элементов мозга, достигает максимальной величины у новорожденного, затем отмечается ее снижение. 10-дневные крысы включают радиоактивный фосфор в ткань ц. н. с. больше, чем взрослые. Интенсивность включения  $P^{32}$ , а следовательно, и фосфорный обмен в нейронах и различных отделах ц. н. с. неодинаковы и зависят от функционального значения и состояния нервных клеток.

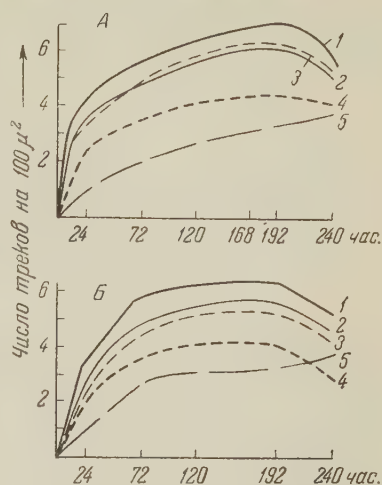


Рис. 2. Кривая интенсивности включения  $P^{32}$  в нервные клетки различных отделов ц. н. с. А — молодые крысы, Б — взрослые крысы; 1 — клетки Пуркинье, 2 — двигательные клетки продолговатого мозга, 3 — двигательные клетки спинного мозга, 4 — клетки 4-го слоя коры больших полушарий, 5 — белое вещество больших полушарий

Интенсивность включения  $P^{32}$  увеличивается по мере роста эмбриона и дифференцировки клеточных элементов мозга, достигает максимальной величины у новорожденного, затем отмечается ее снижение. 10-дневные крысы включают радиоактивный фосфор в ткань ц. н. с. больше, чем взрослые. Интенсивность включения  $P^{32}$ , а следовательно, и фосфорный обмен в нейронах и различных отделах ц. н. с. неодинаковы и зависят от функционального значения и состояния нервных клеток.

Институт экспериментальной медицины  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
26 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Энгельгардт, Изв. АН СССР, сер. биол., **2**, 132 (1945).
- <sup>2</sup> А. В. Палдин, Биохимия нервной системы, Киев, 1954, стр. 7.
- <sup>3</sup> Г. Е. Владимиров, Функциональная биохимия мозга, Изд. АН СССР, 1954.
- <sup>4</sup> Т. Caspersson, *Hand. Arch. Physiol., Suppl.*, **8**, 73 (1936).
- <sup>5</sup> И. А. Медяник, Тез. докл. на Всесоюз. научно-техническ. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., 1957, стр. 167.
- <sup>6</sup> И. А. Верховская, *Изв. АН СССР, биол.*, **24**, в. 2/5, 675 (1948).
- <sup>7</sup> Г. Хевеши, Радиоактивные индикаторы, их применение в биологии, нормальной физиологии человека и животных, М., 1950, стр. 98.
- <sup>8</sup> Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., **31**, в. 1, 38 (1951); Радиоактивный спад в медицине, М., 1951.
- <sup>9</sup> Т. Caspersson, J. Schultz, *Nature*, **142**, 294 (1938); **143**, 602 (1939).
- <sup>10</sup> Д. Ж. Девидсон, Биохимия нуклеиновых кислот, М., 1952.
- <sup>11</sup> G. W. Changus, S. Chaikoff et al., *J. Biol. Chem.*, **126**, 493 (1938).
- <sup>12</sup> В. A. Fries, S. L. Chaikoff, *J. Biol. Chem.*, **141**, 469 (1941); **141**, 479 (1941).
- <sup>13</sup> L. Bakay, *Arch. Neurol. and Psychiat.*, **70**, № 1, 30 (1953).
- <sup>14</sup> L. Bakay, *Arch. Neurol. and Psychiat.*, **78**, 1; 29 (1957).
- <sup>15</sup> З. П. Жемкова, *Арх. анат., гистол. эмбриол.*, **31**, в. 2, 54 (1954).

К. В. КОСИКОВ и О. Г. РАЕВСКАЯ

## ЭФФЕКТ ТОРМОЖЕНИЯ НАПРАВЛЕННОЙ МУТАЦИОННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ СВОЙСТВ ДРОЖЖЕЙ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 11 III 1959)

Ранее нами <sup>(1)</sup> была показана возможность ускорить направленную наследственную изменчивость ферментативных свойств дрожжей путем увеличения в среде концентрации соответствующего сахара (специфического субстрата). Получаемые при этом изменения по характеру возникновения устойчивости и по наследованию при половом размножении (наблюдалось расщепление по измененному свойству) можно назвать мутационными изменениями.

Полученные результаты показывают, что скорость направленной изменчивости ферментативных свойств микроорганизмов может зависеть от их метаболической активности, определяемой питательным субстратом.

Однако можно было предположить, что увеличение изменчивости ферментативных свойств дрожжей *Saccharomyces globosus* (с которыми были проведены опыты) при повышении концентрации сахарозы в среде вызывает повышение осмотического давления, что специфичность субстрата в этом случае не играет решающей роли. Для проверки этого предположения были проведены опыты с тем же штаммом дрожжей *S. globosus* при добавлении в среду других сахаров—мальтозы и лактозы.

I опыт проводился в трубках Дунбара. В основную среду, состоящую из 0,3 % глюкозы и 5 % дрожжевого автолизата на прокипяченной в дистиллированной воде, добавлялись сахароза, мальтоза или лактоза в следующих соотношениях: 1) сахарозы 32% + мальтозы 2%, 2) сахарозы 32% + лактозы 2%, 3) сахарозы 2% + мальтозы 32%, 4) сахарозы 2% + лактозы 32%. В контроле при этом: 1) 34% сахарозы, 2) 34% мальтозы и 3) 34% лактозы. Объем среды 8 мл, продолжительность опыта 30 суток, температура 26°C. Результаты этого опыта представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, присутствие в среде 2% мальтозы или 2% лактозы совместно с 32% сахарозы не вызвало снижения количества приспособлений к сбраживанию сахарозы. На среде с 32% мальтозы и 2% сахарозы было получено ни одного приспособления к сахарозе, в то время как в присутствии такого же процента лактозы и 2% сахарозы было получено 3,8 приспособлений. Эти данные указывали на возможность торможения процесса приспособительной изменчивости к сахарозе при наличии в среде мальтозы.

Для выяснения этого вопроса II опыт решено было провести с другими соотношениями в среде сахарозы и мальтозы: 1) сахарозы 30% + мальтозы 4%, 2) сахарозы 24% + мальтозы 10%; 3) сахарозы 17% + мальтозы 17%. В контроле при этом: 1) сахарозы 30%, 2) сахарозы 24%, 3) сахарозы 17%. В остальном состав среды был таким же, как и в I опыте.

Результаты II опыта, проведенного в тех же условиях, как и I опыт, представлены также в табл. 1. Они свидетельствуют о том, что присутствие в среде с сахарозой 4% мальтозы вызывает значительное снижение приспособительной изменчивости к сбраживанию сахарозы. Наличие 10 и 17



Таблица 1

приспособительная изменчивость *S. globosus* к сбраживанию сахарозы при наличии в среде другого сахара

№ опыта	Углеводы в среде	Число культур в опыте	Число приспособившихся к сбраживанию культур			Процент приспособившихся к сбраживанию сахарозы
			сахарозы	мальтозы	лактозы	
I	Сахароза 32% + мальтоза 2%	102	43	0	—	42,1±4,9
	Сахароза 32% + лактоза 2%	100	39	—	0	39,0±4,9
	Сахароза 2% + мальтоза 32%	100	0	0	—	0
	Сахароза 2% + лактоза 32%	101	4	—	0	3,8±1,9
	Сахароза 34%	40	17	—	—	42,5±7,8
	Мальтоза 34%	39	0	0	—	0
	Лактоза 34%	40	0	—	0	0
II	Сахароза 30% + мальтоза 4%	80	1	0	—	1,25±1,1
	Сахароза 24% + мальтоза 10%	80	0	0	—	0
	Сахароза 17% + мальтоза 17%	78	0	0	—	0
	Сахароза 30%	81	36	0	—	44,4±5,5
	Сахароза 24%	77	39	0	—	50,6±5,7
	Сахароза 17%	77	16	0	—	20,7±4,6
III	Сахароза 28% + мальтоза 6%	198	7	0	—	3,5±1,3
	Сахароза 28% + лактоза 6%	198	40	—	0	20,2±2,8
	Сахароза 28%	187	70	—	—	37,9±3,5
	Сахароза 34%	187	75	—	—	40,1±3,6

мальтозы полностью подавляет процесс приспособления дрожжей к сахарозе. Следует указать что в проведенных опытах при стерилизации сред, содержащих смесь сахаров, как было установлено, происходил частичный гидролиз. За счет образовавшихся моносахаридов происходило более интенсивное размножение клеток на средах, содержащих и сахарозу и мальтозу. В дальнейшем, чтобы избежать этого, стерилизация сахаров производилась раздельно. Стерильный раствор мальтозы добавлялся в среду с сахарозой, непосредственно перед засевом дрожжей.

III опыт был поставлен в следующих вариантах: 1) 28% сахарозы + 6% мальтозы, 2) 28% сахарозы + 6% лактозы, 3) 28% сахарозы и 4) 34% сахарозы. Во все варианты этого опыта, как и последующие, в среду добавлялось вместо 0,3% глюкозы 0,1% ее и экстракт дрожжевого автолизата в количестве 5%. Результаты III опыта также представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что интенсивность приспособительной изменчивости в различных вариантах III опыта и в контроле была различной. Наибольшее торможение изменчивости и здесь наблюдалось при добавлении мальтозы. Лактоза также вызвала эффект торможения, хотя значительно меньший, чем мальтоза. Интересно отметить, что разница в количестве изменений получалась статистически достоверной между всеми тремя вариантами — с мальтозой, с лактозой и с одной сахарозой.

Представляло интерес выяснить, наступит ли подавление начавшегося уже процесса приспособительной изменчивости, если добавить в среду с сахарозой мальтозу? Для выяснения этого вопроса были проведены IV и V опыты.

Первоначальная концентрация сахарозы в среде в IV опыте была 35%, количество среды в пробирке 4 мл. В течение 7 суток из 240 пробирок приспособление к сбраживанию сахарозы произошло в 6. Из 234 пробирок, в которых не было обнаружено признаков брожения, в 76 было добавлено на 7 сутки по 1 мл 30% мальтозы, в 80 по 1 мл 30% лактозы и в 78 по 1 мл 30% сахарозы (контроль). Состав сред после добавления сахаров: 28% сахарозы + 6% мальтозы или лактозы; в контроле 34% сахарозы. В тех пробирках, в которые была добавлена мальтоза, за 30 суток приспособление к сбраживанию сахарозы произошло в 12 (15,8%), при добавлении лактозы

соответственно таких приспособлений было 24 (30%) и при добавлении сахарозы 24 (30,8%).

У опыт был поставлен по той же методике, отличие было только в соотношении сахаров. К 4 мл 34% сахарозы добавлялось по 4 мл 34% мальтозы, лактозы и сахарозы (контроль). Добавление сахаров было осуществлено на 5 сутки. К этому времени из 443 пробирок приспособление к сбраживанию сахарозы произошло в 4. На среде с мальтозой из 147 пробирок за 30 суток после добавления этого сахара приспособление произошло только в 2 (2,7%  $\pm$  1,3), на среде с лактозой соответственно из 148 пробирок — в 1

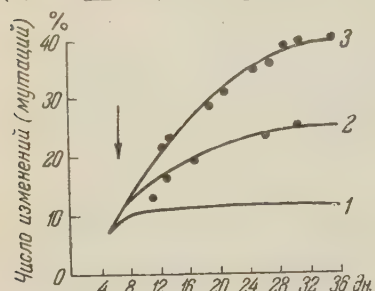


Рис. 1. Эффект торможения приспособительной изменчивости к сбраживанию сахарозы при добавлении углеводов: 1 — мальтозы, 2 — лактозы, 3 — сахарозы (контроль)

(16,1%  $\pm$  3,8) и на среде с одной сахарозой из 144 — в 44 (30,6%  $\pm$  3,8). Графически данные этого опыта представлены на рис. 1.

Как показывают кривые, после добавления в среду мальтозы через 4 дня полностью прекратился процесс приспособления к сбраживанию сахарозы; после добавления лактозы приспособление к сбраживанию сахарозы продолжалось, однако с значительно меньшей интенсивностью, чем в контроле. Во всех трех вариантах опыта осмотическое давление было одинаковым, поэтому данные этого опыта можно объяснить только специфическим действием соответствующих сахаров, находившихся в среде.

Для выяснения природы приспособительной изменчивости важное значение имеет определение интенсивности размножения клеток в различных вариантах опыта. Количество клеток при засеве равнялось 2 млн. на 1 мл. Подсчет клеток в пробирках, не имеющих признаков брожения (до приспособления к сахарозе), показал следующее: перед добавлением в среду других сахаров, т. е. на 5 сутки после посева, количество клеток было 19 млн. на 1 мл; через сутки после добавления мальтозы 19,8 млн., лактозы 22,4 и сахарозы 17,6 млн. на 1 мл. Подсчет был произведен еще через 2 и 3 суток. Среднее число клеток за 3 суток было на среде: с мальтозой 18,8 млн., с лактозой 18,8 млн. и с сахарозой (контроль) 16,8 млн. на 1 мл. В пробирках с приспособившимися к сбраживанию микроорганизмами после окончания брожения количество клеток достигало в среднем 160 млн. на 1 мл. Как видно из подсчета клеток в пробирках, не имеющих признаков брожения, т. е. приспособления к сбраживанию сахарозы, число клеток во всех трех вариантах опыта было примерно одинаковым. Поэтому здесь нет оснований объяснять полученные данные отбором спонтанных мутаций; если бы таковые действительно возникали, то их должно было бы появиться во всех трех вариантах одинаковое количество.

Результаты проведенных опытов показывают тормозящее действие мальтозы на процесс приспособления дрожжей к сбраживанию сахарозы. Положительно этот эффект может быть объяснен большей способностью мальтозы проникать внутрь клетки и блокировать соответствующие реакции протопласта, связанные с возникновением свойства репродуцировать инвертазу. Лактоза также оказывает тормозящее действие на процесс приспособления дрожжей к сбраживанию сахарозы, однако это торможение по сравнению с мальтозой значительно менее выражено.

Моно и Коен-Базир<sup>(2)</sup> установили эффект торможения синтеза  $\beta$ -галактозидазы у *Escherichia coli* при добавлении в среду глюкозы и лактозы. В нашем случае тормозящее действие мальтозы проявляется в значительном снижении эффекта сахарозы, которая индуцирует возникновение ново-наследственно устойчивой функции (репродукция конститутивного фермента инвертазы), не свойственной исходным клеткам.

Приспособившиеся сбраживанию сахарозы клетки в различных опытах были проверены на устойчивость вновь приобретенного ими свойства при половом размножении. Всего было исследовано 29 четырехспоровых культур, выделенных из 9 различных приспособившихся культур. Из этих культур 27 дали расщепление 2 : 2, т. е. две культуры, полученные из одичавших спор, интенсивно сбраживали сахарозу и остальные две совсем не сбраживали этот сахар, вели себя как исходные, неприспособленные клетки; один дал расщепление 3 : 1 и еще 1 дал расщепление 1 : 3.

Эти данные показывают, что возникшие в клетках новые ферментативные свойства наследуются как устойчивые мутационные изменения. По существу, мы имеем здесь дело с направленной мутационной изменчивостью ферментативных свойств дрожжей под влиянием специфического субстрата (в данном случае сахарозы).

Полученные в опытах данные показывают, что можно не только вызвать направленный мутационный процесс по изученному нами признаку, но и ускорить его повышением концентрации сахарозы в среде, но и затормозить или остановить уже начавшийся процесс приспособления добавлением в среду другого углевода—мальтозы.

Институт генетики  
Академии наук СССР

Поступило  
10 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Косиков, О. Г. Раевская, ДАН, 119, № 6, 1225 (1958). <sup>2</sup> J. Mord, G. Cohen-Bazile, C. R., 236 (1953).



Б. М. ГРАЕВСКАЯ

**ОСЛАБЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИКОГЕНА  
В ПЕЧЕНИ, ВЫЗВАННЫХ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИЕЙ,  
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЖИВОТНЫХ В АТМОСФЕРЕ С ОКИСЬЮ  
УГЛЕРОДА**

*(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 11 III 1959)*

Известно, что в том случае, если млекопитающие подвергаются воздействию ионизирующей радиации в атмосфере, содержащей окись углерода, их смертность от лучевых повреждений оказывается существенно сниженной (<sup>1-3</sup>). При этом не только имеет место более ранняя регенерация пораженных радиацией систем, но и значительно ослабленным оказывается и исходное повреждение. Так, у мышей, облученных в присутствии окиси углерода, повреждение кроветворных органов, тонкой кишки и печени выражено много слабее, а их восстановление сильно ускорено по сравнению с тем, что имеет место у животных, которые облучались в обычных условиях (<sup>2</sup>).

Анализ путей лучевого повреждения, так же как и механизмов влияния защитных агентов, естественно, должен проводиться на отдельных частностях, и, в первую очередь, наиболее характерных проявлениях лучевой реакции.

У млекопитающих к числу наиболее отчетливых реакций на лучевое воздействие относятся нарушения в углеводном обмене. В частности, содержание гликогена в печеночных клетках млекопитающих в ближайшие сроки после воздействия смертельных доз радиации несколько возрастает, а затем резко снижается (<sup>4-8</sup>).

Механизм этих изменений продолжает оставаться недостаточно выясненным.

В настоящей работе исследовался вопрос о том, предотвращаются ли окись углерода изменения в содержании гликогена в печеночной ткани наступающие у животных под влиянием облучения в смертельных дозах.

Опыты были выполнены на 195 белых мышах обоего пола весом 18—25 г в возрасте 8—12 недель.

Одна группа животных подвергалась однократному общему воздействию рентгеновских лучей в дозе 600 г в обычных условиях. Вторая группа мышей облучалась той же дозой радиации в атмосфере, содержащей 0,5 об. окиси углерода. Животные подвергались однократному общему воздействию рентгеновских лучей при следующих условиях: 190 кв, 15 ма, фильтр 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al, расстояние 30 см, мощность дозы 30—58 г/мин.

Третья группа мышей выдерживалась в атмосфере с окисью углерода, но не облучалась. Четвертая группа состояла из нормальных животных, не подвергавшихся никаким воздействиям.

Животных забивали через 24, 48, 96 и 168 час. после облучения и определяли в печени гликоген методом Пфлюгера.

В условиях наших экспериментов при дозе 600 г смертность мышей, облучавшихся без защиты, за 28 дней составляла 96,9%, а при защите окисью углерода 24%.

Как следует из табл. 1, содержание необлученных животных в атмосфере с окисью углерода не отражается существенно на количестве гликогена в печеночной ткани. Под влиянием облучения, при использованной до-

Таблица 1

Содержание гликогена в печени мышей, тотально облученных 600 г рентгеновских лучей

Условия опыта	Время (часы)									
	до облучения		после облучения							
			24		48		96		168	
	количество животных	гликоген (мг %)	количество животных	гликоген (мг %)	количество животных	гликоген (мг %)	количество животных	гликоген (мг %)	количество животных	гликоген (мг %)
600 г	35	1998±73,9	22	2382±101,8	15	2100±180,0	37	1002±75,2	12	950±96,1
600 г в атмосфере 10,5% CO	23	1916±133,0	11	1936±208,0	11	1918±263,0	21	1909±140,0	8	1626±383,0

радиации, содержание гликогена в печени в течение первых 48 час. несколько возрастает, а в последующие сроки, до 168 час., заметно снижается.

Наименьшие величины, составляющие приблизительно 47% к исходной величине, были отмечены через 168 час. после облучения. В отличие от того у животных, облучение которых производилось в атмосфере, содержащей 0,5 об. % окиси углерода, не наблюдалось ни начального подъема, ни последующего снижения содержания гликогена в ткани печени. Некоторая тенденция к снижению была отмечена у защищенных животных лишь через 168 час. после облучения. При этом количество гликогена не выходило за нижние пределы нормального его содержания в печени. Не исключена возможность, что понижение в среднем количестве печеночного гликогена в эти сроки должно быть отнесено за счет погибающих в небольшом числе животных, для которых перед гибелью характерны очень малые величины содержания гликогена в печени.

Таким образом, окись углерода, присутствующая в момент облучения, не только повышает выживаемость мышей, но и предотвращает изменения содержания гликогена, обычные у облученных животных.

Переходя к характеристике механизма защитного действия окиси углерода, обнаруженного в наших опытах, следует прежде всего указать на то, что защитный эффект непосредственно, по-видимому, не связан с более полным сохранением инкреторной функции надпочечников, поскольку состояние мозгового слоя надпочечников и, в частности, содержание в нем дrenoхромов, как это показали предварительные гистохимические исследования, заметно не различаются у мышей, облучавшихся в условиях защиты окисью углерода и в обычных условиях.

Приведенный материал говорит в пользу того, что изменения содержания гликогена в печени животных обусловлены, прежде всего, поражением печеночных клеток.

Облучение животных в атмосфере с окисью углерода ослабляет функциональные нарушения печени, по-видимому, в результате создаваемых в этом органе гипоксических условий.

Поступило  
26 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Bonet-Maury, F. Patti, J. Radiol. et électrol., 35, № 11—12, 851 (1954).  
 Е. В. Конесси, W. F. Taylor, S. S. Wilks, Radiation Res., 3, № 2, 157 (1955).  
 Э. Я. Граевский, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии — 5 июля, 1955. Заседание отд. биол. наук, 1955, стр. 34. <sup>4</sup> M. Lourau, O. Lagigue, Experientia, 6, № 1, 25 (1950). <sup>5</sup> M. Lourau, C. R., 236, № 4, 422 (1953).  
 M. H. Ross, I. O. Ely, J. Cell and Comp. Physiol., 37, № 1, 163 (1951). <sup>7</sup> B. Levy, R. Rugh, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 82, № 2, 223 (1953). <sup>8</sup> Б. М. Граевская, Э. Я. Кейлина, Усп. совр. биол., 10, в. 2, № 5, 230 (1955). <sup>9</sup> Б. М. Граевская, ЦАН, 124, № 11 (1958).

М. М. ГРОМАКОВСКАЯ, Е. И. КРИЧЕВСКАЯ и С. Я. РАПОПОРТ  
ВЛИЯНИЕ АНТИГИСТАМИННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА РАЗВИТИЕ  
НЕКОТОРЫХ РАННИХ ЛУЧЕВЫХ НАРУШЕНИЙ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 5 III 1959)

Значение гистамина в развитии лучевого синдрома (<sup>1-8</sup>) еще не вполне выяснено. Это находит отражение и в различном отношении исследователей к эффективности антигистаминных препаратов при лучевой болезни (<sup>9-13</sup>).

Ранее (<sup>14, 15</sup>) было показано, что уже через 5 мин. после облучения отмечается повышение уровня свободного гистамина в различных тканях и снижение их гистаминопексической способности. Эти изменения химического состава непосредственной среды органов и тканей могут иметь определенное значение для развития различных нарушений, возникающих в облученном организме.

Для изучения этого вопроса перед облучением вводились антигистаминные препараты — димедрол или перновин.

Работа проводилась на белых крысах, весом в 130—170 г. Животные облучались при помощи аппарата РУП-1 в дозе 1000 р при мощности 34 г/мин и фильтрах: 0,5 Си и 0,75 Аl. Димедрол (20—25 мг/кг) и перновин (13—15 мг/кг) вводили внутривенно за 15—20 мин. до облучения. Все исследования производились через 45 мин. после облучения.

Действие антигистаминных препаратов на уровень свободного гистамина и гистаминопексическую способность тканей облученных животных. Методика определения свободного гистамина в тканях, так же как и способы исследования их гистаминопексической способности, подробно описаны ранее (<sup>14, 15</sup>).

Таблица 1

Воздействие	Число опытов	Кожа	Почки	Печень	Мозг
Содержание свободного гистамина в $\gamma$ (на 1 г ткани)					
Норма	18	$12,0 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$
Облучение	12	$17,2 \pm 0,95$	$7,5 \pm 0,9$	$7,0 \pm 0,57$	$1,7 \pm 0,2$
Введение димедрола	8	$5,7 \pm 0,93$	$3,5 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,15$	$2,04 \pm 0,3$
Облучение на фоне введения димедрола	9	$8,0 \pm 1,7$	$5,6 \pm 0,9$	$4,7 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,3$
Введение перновина	7	$10,6 \pm 0,77$	$3,6 \pm 0,53$	$2,9 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,24$
Облучение на фоне введения перновина	6	$9,3 \pm 0,48$	$5,2 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,53$	$1,9 \pm 0,06$
Процент связывания гистамина					
Норма	14	$65 \pm 3,2$	$73 \pm 2,0$	$81 \pm 1,3$	$88 \pm 1,1$
Облучение	12	$45 \pm 1,3$	$62 \pm 1,6$	$78 \pm 1,2$	$72 \pm 3,5$
Введение димедрола	8	$77 \pm 1,2$	$84 \pm 5,3$	$79 \pm 3,1$	$95 \pm 1,3$
Облучение на фоне введения димедрола	9	$66 \pm 1,6$	$73 \pm 1,5$	$84 \pm 2,0$	$91 \pm 1,1$
Введение перновина	7	$65 \pm 2,5$	$85 \pm 0,5$	$84 \pm 1,1$	$89 \pm 1,36$
Облучение на фоне введения перновина	6	$63 \pm 4,6$	$77 \pm 5,0$	$76 \pm 4,6$	$87 \pm 2,8$



Установлено, что однократное введение димедрола нормальным животным значительно уменьшает уровень свободного гистамина в коже. В почках же, печени и мозге ни димедрол, ни перновин не вызывают у нормальных крыс статистически достоверного снижения уровня свободного гистамина в тканях. Однако оба эти препарата снижают эффект облучения, препятствуя нарастанию свободного гистамина в тканях (табл. 1). Гистаминопексическая способность тканей нормальных животных под влиянием перновина усиливается только в почках. Димедрол несколько повышает гистаминопексическую способность кожи, почек и мозга (см. табл. 1).

После облучения, на фоне предварительно введенного димедрола, резкое подавление гистаминопексической способности наблюдается только в коже. В ткани почек и мозга она уменьшается менее значительно, чем при облучении без введения антигистаминных препаратов, а в ткани печени даже несколько увеличивается. Перновин снимает эффект облучения во всех исследуемых тканях.

Действие антигистаминных препаратов на проницаемость гисто-гематических барьеров у облученных животных. Индикатором проницаемости служил радиоактивный изотоп фосфора,  $P^{32}$ , который вводился в вену тотчас после облучения в количестве  $4\mu$  Си. Показателем проницаемости служило отношение радиоактивности тканей к радиоактивности одновременно взятой крови, выраженное в %. Условия облучения, доза и время введения антигистаминных препаратов указаны выше.

Таблица 2

Воздействие	Число опытов	Проницаемость		
		почки	печень	мозг
Норма	15	$726 \pm 84$	$757 \pm 52$	$8,8 \pm 0,4$
Облучение 800—1000 г	14	$1197 \pm 87$	$1376 \pm 62$	$12,9 \pm 0,9$
Введение димедрола необлученным животным	5	$737 \pm 45$	$750 \pm 35$	$7,6 \pm 1$
Облучение через 15—20 мин. после введения димедрола	5	$790 \pm 35$	$795 \pm 16$	$7,1 \pm 0,04$
Облучение через 15—20 мин. после введения перновина	4	$762 \pm 105$	$914 \pm 40$	$6,1 \pm 0,7$

Результаты опытов представлены в табл. 2, из которой видно, что введение димедрола или перновина за 15—20 мин. до облучения устраняет лучевые изменения проницаемости ГГБ печени, почек и мозга.

Влияние антигистаминных препаратов на рефлекторную возбудимость центра блуждающего нерва у облученных животных. Функциональное состояние центра блуждающего нерва определялось по замедлению пульса при раздражении обонятельных рецепторов парами 20% раствора аммиака. Условия облучения указаны выше.

Учитывая способность высоких доз димедрола оказывать ваголитическое действие (<sup>16</sup>), предварительно исследовалось действие различных доз димедрола на интенсивность замедления пульса при рефлекторном раздражении центра блуждающего нерва.

Различия в интенсивности реакции, наблюдавшейся после введения димедрола, выражены в процентах по отношению к исходной величине рефлекса, принятой за 100 (табл. 3).

Таблица 3

Доза димедрола, мг/кг	Интенсивность реакции, %			
	до введ. димедр.	после введения димедрола		
		через 10 мин.	через 55 мин.	через 85 мин.
10—15	100	103	110	90
20	100	64	52	59
25	100	48	37	55
35	100	30	0	17

Как видно из табл. 3, введение димедрола в количестве 35 мг/кг значительно ослабляет рефлекторное замедление пульса. Введение димедрола в дозе 20—25 мг/кг вызывает менее значительное угнетение рефлекторной реакции. 10—15 мг/кг димедрола не оказывает угнетающего действия на интенсивность рефлекторного замедления пульса; это указывает на отсутствие влияния испытанных доз димедрола на функциональное состояние блуждающего нерва.

Введение димедрола в количестве от 10 до 25 мг/кг за 15—20 мин. до облучения предотвращает влияние рентгеновских лучей на функциональное состояние центра блуждающего нерва (табл. 4).

Таблица 4

Воздействие	Число опытов	Интенсивность рефлекторного замедления пульса, % к норме			
		до облуч.	после облучения		
			через 5—10 мин.	через 45 мин.	через 120 мин.
Облучение без введения антигистаминных препаратов	35	40±4	10±2	8±3	16±4
Облучение после введения 5 мг/кг димедрола	8	39±7	11±4	11±2	17±7
Облучение после введения 10—15 мг/кг димедрола	19	35±4	30±3	33±4	39±4
Введение 10—15 мг/кг димедрола — контроль	17	30±4	33±4	27±4	38±6
Облучение после введения 20—25 мг/кг димедрола	16	35±6	19±4	18±3	29±5
Введение 20—25 мг/кг димедрола — контроль	13	33±5	18±6	19±6	24±5
Облучение после введения 13—15 мг/кг перновина	6	37±8	29±4	35±7	38±8
Введение 13—15 мг/кг перновина — контроль	4	31±6	28±7	23±6	31±7

Аналогичное защитное действие оказывает также и предварительное введение перновина в дозе 13—15 мг/кг.

Эти опыты показывают, что в появлении лучевых нарушений функционального состояния вегетативных центров определенную роль играет гистамин, предотвращение образования которого введением антигистаминных препаратов устраняет появление изменений рефлекторной возбудимости центра блуждающего нерва.

**Влияние антигистаминных препаратов на реакцию костного мозга при общем облучении.** В настоящей работе изучалось влияние антигистаминных препаратов на течение поражений костного мозга при тотальном облучении. Условия облучения указаны выше.

В качестве антигистаминного препарата в данной серии опытов исследовался только димедрол (доза 25 и 30—50 мг/кг).

Для выявления ранних лучевых поражений костного мозга применялся метод суправитального люминесцентно-микроскопического исследования<sup>(17)</sup>. Костный мозг исследовался через 2 часа после облучения. Интенсивность поражений определялась количеством микронекрозов в 1 мг костного мозга. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, димедрол, введенный до облучения как в дозе 25 мг/кг, так и в дозе 30—50 мг/кг, снижает ранние лучевые поражения костного мозга. С увеличением дозы введенного димедрола защитное действие усиливается. При оценке полученных данных необходимо учитывать, что димедрол в больших дозах обладает и атропиноподобным действием

Таблица 5

Воздействие	Число животных	Число микро-некрозов в 1 мг костного мозга	$\frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$
Контрольное облучение	18	1609 $\pm$ 162	
Облучение через 20 мин. после введения 25 мг/кг димедрола	16	1182 $\pm$ 156	1,8
Облучение через 20 мин. после введения 30—50 мг/кг димедрола	14	1069 $\pm$ 191	2,1

16). В предыдущей серии опытов было показано, что димедрол даже в дозе 25 мг/кг оказывает некоторое атропиноподобное действие, а нами ранее было установлено, что атропин, введенный как до, так и после облучения, резко снижает ранние лучевые поражения костного мозга.

В свете этих данных можно считать, что уменьшение поражений костного мозга при тотальном облучении животных после введения димедрола вызывается только на возможное участие гистамина в механизме возникновения этой реакции костного мозга.

**З а к л ю ч е н и е.** Полученные нами результаты показывают, что введение антигистаминных препаратов до облучения устраняет не только повышение уровня свободного гистамина в тканях, но и нарушение проницаемости ГГБ, изменение функционального состояния центра блуждающего нерва и ослабляет ранние поражения костного мозга.

Таким образом, уменьшая уровень свободного гистамина, образующегося в тканях облученного животного, удастся прервать цепь реакций, обостряющих появление и развитие различных лучевых поражений.

Однако, учитывая сложность действия различных антигистаминных препаратов, полученные нами результаты нельзя рассматривать как бесспорное доказательство решающей роли гистамина в ранних лучевых реакциях. Согласно литературным данным (18), антигистаминные препараты, как, например, прометазин и хлорпромазин, препятствующие освобождению гистамина из тканей, задерживают также и освобождение 5-гидрокситриптамина.

Решение этого вопроса требует дальнейших исследований.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
[5 III 1959]

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Ellinger, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **64**, 1, 31 (1947). <sup>2</sup> F. Ellinger, Radiol., **3**, 394 (1948). <sup>3</sup> F. Ellinger, Schweiz. med. Wschr., № 3, 61 (1951). <sup>4</sup> Б. Таушсов, Основы биол. действия излучений, 1954. <sup>5</sup> R. Weber, F. Stägerda, Soc. Soc. Exp. Biol. and Med., **70**, 2, 261 (1949). <sup>6</sup> E. Lasser, K. Stenstrom, Int. J. Roentgenol., **72**, 6, 985 (1954). <sup>7</sup> H. Bryant, W. Eisen, R. Ellis, C. Wilson, J. Physiol., **130**, 33 (1955). <sup>8</sup> W. Eisen, R. Ellis, C. Wilson, J. Physiol., **133**, 506 (1956). <sup>9</sup> H. Fetzner, E. Werle, Strahlentherapie, **78**, 619 (1948). <sup>10</sup> E. Forfota, S. Karady, Strahlentherapie, **59**, 258 (1937). <sup>11</sup> J. Larkin, Am. Roentgenol., **62**, 4, 547 (1949). <sup>12</sup> L. Nováček, L. Vaček, J. Záček, Spisy lékařské fak. Masarykovy Univ. v Brně ČSR, sv. XXII, Sign. A 299 (1948). <sup>13</sup> B. Halpern, A. Cuen, J. May, Schweiz. med. Wschr., № 40, 1020 (1952). <sup>14</sup> Е. Кричевская, Всесоюз. конфер. по примен. радиоактивн. и стаб. изотопов в нар. хоз. и науке, 126 (1958). <sup>15</sup> Е. Кричевская, Г. Капитонова, ДАН, **123**, 1, 68 (1958). <sup>16</sup> С. Либерман, Фармакол. и токсикол., **11**, 4, 29 (1948). <sup>17</sup> М. Мейсель, Сондак, ДАН, **105**, 6, 1221 (1955). <sup>18</sup> J. Parratt, G. West, J. Physiol., **10**, 105 (1958).



Н. П. КОРАБЛЕВА

## ВЛИЯНИЕ ГАММА-ЛУЧЕЙ НА СОДЕРЖАНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 III 1959)

Ионизирующая радиация может вызывать структурные изменения белковых молекул, близкие к денатурационным тепловым изменениям <sup>(1)</sup>. Денатурацию связывают, в частности, с появлением свободных сульфгидрильных групп ( $-SH$ ) в результате разрыва дисульфидных мостиков ( $-S-S-$ ), связывающих отдельные пептидные цепи.

Действие облучения на состояние сульфгидрильных и дисульфидных соединений освещено в ряде исследований, проведенных на растительных и животных организмах. В дрожжевых клетках количество свободных титруемых йодом  $SH$ -групп заметно возрастало при облучении дозами свыше 30—40 тыс. г <sup>(2)</sup>. Было показано при параллельном исследовании аскорбиновой кислоты, что глутатион, цистеин, аскорбиновая кислота, как и другие компоненты окислительно-восстановительных систем, играют не маловажную роль в регулировании окислительного режима тканей растений. Повышение в тканях растений глутатиона и аскорбиновой кислоты наблюдали при облучении различными дозами рентгеновских и  $\gamma$ -лучей <sup>(3, 4)</sup>. Облучение семян пшеницы дозой 32 тыс. г приводило к снижению содержания глутатиона и аскорбиновой кислоты в проростках <sup>(5)</sup>.

Настоящая работа является разделом проводимых в Институте биохимии АН СССР комплексных исследований действия радиации на обмен веществ запасных органов растений и использования ионизирующих излучений для удлинения сроков хранения картофеля и овощей <sup>(6, 7)</sup>. Было установлено, что под действием  $\gamma$ -лучей изменяются уровень и направленность ряда биохимических процессов. Сразу после облучения свежесобранных клубней картофеля было обнаружено снижение содержания аскорбиновой кислоты, пропорциональное величине дозы (5—20 тыс. г). При дальнейшем хранении содержание витамина в контрольном и облученном картофеле было одинаковым <sup>(8)</sup>. Облучение сдвигает рН в клетках глазка мякоти клубня в щелочную сторону, вызывает смещение рН ИЭТ белков нуклеопротеидов в кислую область, понижает окислительно-восстановительный потенциал <sup>(9)</sup>. Изменение физико-химических свойств и уровня окислительно-восстановительных процессов, по-видимому, тесно между собой связаны.

Представлялось интересным выяснить динамику содержания сульфгидрильных и дисульфидных соединений и аскорбиновой кислоты в клубнях картофеля и действие  $\gamma$ -лучей на изменение этих соединений. Содержание  $SH$ -групп при хранении и естественном выходе клубней из состояния покоя судя по имеющимся литературным данным, в заметной степени не изменяется <sup>(10)</sup>. Роль глутатиона и других сульфгидрильных соединений в физиологических процессах, связанных с прохождением периода покоя, следует по-видимому рассматривать в связи с их окислительно-восстановительными свойствами <sup>(11)</sup>.

Определения производились в контрольных и опытных клубнях сразу после облучения различными дозами при интенсивности 500 г/мин, на протяжении длительного времени хранения картофеля. Для анализов использовался картофель сорта Лорх. Применялась методика суммарного титрования йодатом калия дисульфидных групп и тиобисмолной кислоты реактивом Тильманса. Титрующим раствором экстракт по восстановлению цинка, определяли количество дисульфидных групп и дисульфидных связей. Неодинаково в различных тканях клубня и изменяется в течение хранения. Сумма —SH- и —S—S- групп при хранении уменьшается. В глазках контрольных клубней (рис. 1а) суммарное содержание —SH- и —S—S- групп увеличилось с декабря по февраль более чем в 3 раза, содержание —S—S- групп более чем в 6 раз. Количество —SH-групп увеличивается с декабря по февраль, понижаясь в апреле до уровня несколько ниже контрольного.

Размах изменений в мякоти менее значителен, чем в глазках (рис. 1б). С декабря по февраль суммарное содержание —SH- и —S—S- групп, а также и количество —S—S- связей уменьшается с одновременным увеличением количества сульфгидрильных групп.

Облучение  $\text{Co}^{60}$  вызывает незначительное уменьшение суммарного содержания —SH- и —S—S- групп сразу после облучения (табл. 1). Практически при облучении дозами от 3 до 100 тыс. г общее содержание —SH- и —S—S- групп в глазках и мякоти не отличается от контрольного. Исключение — доза в 300 тыс. г, после применения которой кислотная вытяжка из тканей глазков полностью теряет йодредуцирующую способность. Последняя постепенно восстанавливается при хранении облученного материала. Сразу после облучения происходит накопление —SH-групп в мякоти и глазках, заметное уже при дозе 3 тыс. г. С увеличением дозы до 20 и 100 тыс. г количество —SH-групп

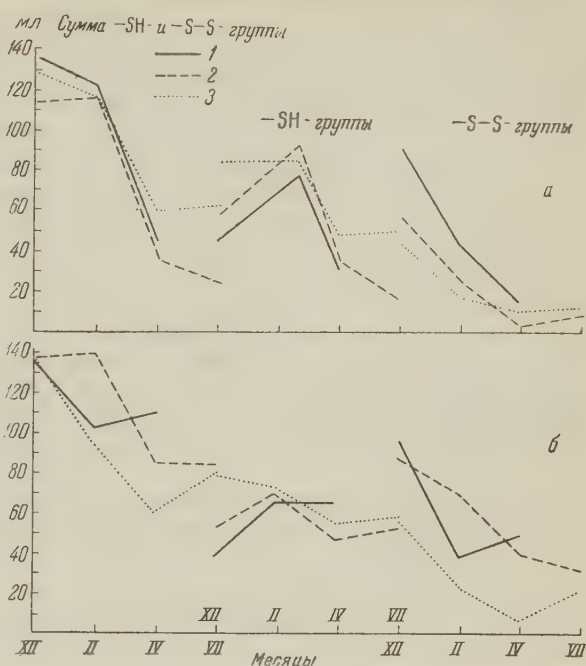


Рис. 1. Изменение содержания сульфгидрильных и дисульфидных групп в глазках (а) и мякоти (б) необлученных и облученных клубней при хранении (в миллилитрах 0,001N  $\text{KJO}_3$  на 100 г сырого веса). 1 — необлученных, 2—10 тыс. г, 3—100 тыс. г

Таблица 1

Содержание сульфгидрильных и дисульфидных групп в тканях картофеля сразу после облучения (в миллиграмм-процентах глютатиона на сырое вещество)

	Глазки			Мякоть		
	—SH	—S—S—	Σ	—SH	—S—S—	Σ
Контр.	136	276	412	114	292	406
3	178	166	344	175	238	413
5	244	151	395	190	283	473
8	199	226	425	211	262	473
10	175	172	347	157	259	416
20	271	78	349	280	75	355
100	253	132	385	238	175	413
300	0	3	3	175	175	350

при хранении облученного материала. Сразу после облучения происходит накопление —SH-групп в мякоти и глазках, заметное уже при дозе 3 тыс. г. С увеличением дозы до 20 и 100 тыс. г количество —SH-групп

возрастает примерно в 2 раза. Содержание —S — S-групп при облучении напротив, уменьшается. Это отчетливо заметно в глазках после облучения дозами 3—5 тыс. г и в мякоти — после 20 тыс. г. Таким образом, при незначительных колебаниях суммарного содержания облучение вызывает изменение соотношения —S — S- и —SH-групп сразу после облучения.

При хранении направление изменений в содержании —SH- и —S — S-групп в контрольном и облученном картофеле в основном совпадает. В глазках облученных клубней (рис. 1а) на всем протяжении хранения суммы —SH- и —S — S-групп и количество —S — S-групп меньше, а —SH-групп — больше, чем в контрольных. В мякоти это содержание по-разному меняется в клубнях, облученных дозой 10 тыс. г (больше —S — S- и меньше —SH-групп) и 100 тыс. г (больше —SH- и меньше —S — S-групп, чем в контроле). Направленность изменений в мякоти облученных клубней (рис. 1б) совпадает с контрольными до февраля. В феврале в мякоти контрольных клубней намечается четкая тенденция к увеличению содержания —SH- и —S — S-групп, тогда как в облученных их количество продолжает уменьшаться. Особенно резкая разница между облученными и контрольными клубнями обнаруживается в апреле, когда контрольные клубни начинают выходить из состояния покоя и затем прорастают.

Таблица 2

Содержание аскорбиновой кислоты в тканях картофеля сразу после облучения в процессе хранения (в миллиграмм-процентах на сырое вещество)

Доза, тыс. г	Глазки				Мякоть			
	м е с я ц ы							
	XII	II	IV	VII	XII	II	IV	VII
Контр.	9,3	6,5	1,9	—	8,5	5,7	4,3	—
3	5,8	3,6	0,9	—	7,1	5,0	3,3	—
5	5,9	2,7	0,9	—	8,9	4,4	3,0	—
8	6,3	3,8	1,2	—	7,8	4,1	3,2	—
10	7,0	4,9	0,9	0,8	8,7	6,8	4,2	5,1
20	4,8	—	0,7	—	6,5	—	3,8	—
50	5,10	3,5	1,2	—	8,0	3,0	2,7	3,4
100	4,4	3,4	1,4	1,0	6,3	3,3	2,3	—
300	0,9	3,7	—	—	5,7	3,2	—	—

Содержание аскорбиновой кислоты в контрольных клубнях при хранении уменьшается более чем в 2 раза с декабря по февраль в мякоти и более чем в 9 раз — в глазках (табл. 2). Облучение вызывает заметное понижение содержания аскорбиновой кислоты в глазках пропорционально дозе облучения.

В мякоти сразу после облучения заметного изменения содержания аскорбиновой кислоты не наблюдается. Некоторое уменьшение вызывается дозой в 20, 100 и 300 тыс. г. При хранении количество аскорбиновой кислоты уменьшается и весной почти выравнивается с контролем. Так, в апреле содержание аскорбиновой кислоты в мякоти клубней, облученных дозами 3—8 тыс. г, несколько меньше; облученных 10 тыс. г — одинаково; 50—100 тыс. г — меньше в 1,5—1,75 раза, чем в контроле.

Обнаруженная нами чрезвычайная лабильность сульфгидрильных соединений, постоянная смена соотношения между окисленной и восстановленной формами приводит к выводу о важной роли полипептидов, содержащих серу в процессах покоя и прорастания.

Изменение в содержании —SH- и —S — S-групп под влиянием облучения является, несомненно, одной из причин, приводящих к потере клубнями способности к прорастанию.



Повышенное содержание сульфгидрильных соединений после облучения может быть следствием, во-первых, изменения соотношения между —SH — S — S-группами в связи с другими нарушениями в окислительном режиме и, во-вторых, частичного распада молекулы белка с разрывом сульфидных связей.

Увеличение количества —SH-групп, уменьшение дисульфидных связей, понижение содержания аскорбиновой кислоты позволяют также говорить о глубоких изменениях в окислительно-восстановительном режиме тканей после облучения.

Приношу глубокую благодарность доктору сельскохозяйственных наук В. Метлицкому за руководство работой.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
26 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Пасынский, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание Отд. биол. наук, М., 1955, стр. 85. <sup>2</sup> М. Н. Мейсель, Докл. Действие облучений на организм, Изд. АН СССР, 1955, стр. 78. <sup>3</sup> П. А. Владелец, Докл. сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание Отд. биол. наук, М. 1955, стр. 127. <sup>4</sup> A. R. Cook, Science, 117, № 3048, 588 (1953). <sup>5</sup> С. Д. Чирков, ДАН, 101, 1055 (1955). <sup>6</sup> Л. В. Метлицкий, Б. А. Рубин, В. Г. Хрущев, Тр. Всесоюзной конфер. по применению изотопов и ядерных излучений, Секц. Изуч. биол. орган. Рыбное хоз. пищевой промышленности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 212. <sup>7</sup> А. Рубин, Л. В. Метлицкий, Журн. общ. биол., 19, 387 (1958). <sup>8</sup> Е. Г. Салькова, ДАН, 114, № 4, 757 (1957). <sup>9</sup> Е. Г. Салькова, Н. П. Кораблев, ДАН, 121, № 6 (1958). <sup>10</sup> С. М. Прокошев, Биохимия картофеля, М., 1947. <sup>11</sup> Н. Сутулов, Уч. зап. Томск. унив., 12, 193 (1949).

А. М. КРАСНИТСКИЙ

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ЯСЕНЯ  
ОБЫКНОВЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 2 III 1959)

Данные о строении древесины ясеня неоднократно освещались в литературе (1-4, 7, 9, 10, 12-16). Однако микроскопическая структура в зависимости от условий произрастания оставалась неизученной, так как принята Пехманом (15) в этом направлении попытку нельзя признавать удачной.

Изучение строения древесины ясеня по типам леса нами производилось в дубравах бассейна Среднего Дона. Для этой цели были заложены пробные площади в дубраве на темно-серых суглинках (Теллермановский лесхоз), в дубраве на солонцеватых суглинках (там же), в дубраве на мелах (Алексеевский лесхоз) и в пойменной дубраве (Ново-Усманский лесхоз). Летом 1955 г. на пробных площадях было срублено десять модельных деревьев V класса возраста, I класса роста, семенных по происхождению. Отбор модельных деревьев проводился по принятой в лесоводстве методике (8). Всего подвергнуто исследованию 52 годичных слоев (1886, 1906, 1926 и 1946 гг.) на высоте 1,3 м от уровня почвы. Показатели количественной характеристики анатомических элементов определялись в негативных микрофотографиях поперечных срезов древесины, изготовленных в тройной повторности. Техническая часть этой работы выполнена в соответствии с рекомендациями руководств по анатомии древесины (1). Полученный массивный материал обрабатывался статистическим методом.

Как видно из табл. 1, анатомическое строение древесины оказалось в ряду признаков существенно различным в зависимости от типов леса. Число годичных слоев в 1 см возрастает от наиболее производительных типов леса (пойменная дубрава, дубрава на темно-серых суглинках, дубрава на мелах) к менее производительным (дубрава на солонцеватых суглинках). Ясень пойменной дубравы по сравнению с ясенем нагорных типов леса (дубрава на темно-серых суглинках, дубрава на солонцеватых суглинках и дубрава на мелах) отличается меньшим числом сосудов на 1 мм и пониженной сосудистой порозностью.

Изменчивость числа сосудов у ясеня по типам леса четко демонстрирует результаты приспособительной эволюции в строении древесины. При этом пойменному ясеню соответствуют черты гигроморфности, а ясеню из нагорных типов леса — черты ксерофитности. Основанием такому выводу могут служить классические исследования В. Р. Заленского (5) и Б. А. Келера (6), которые первыми доказали, что листьям ксерофитов свойственна большая степень развития водопроводящих путей (жилок). Таким образом не только листья, но и древесина вполне может отражать условия мест обитания, различные по степени увлажнения.

У пойменного ясеня древесные волокна ранней древесины имеют меньшие диаметры и просветы, большую толщину стенок и, следовательно, меньшую порозность по сравнению с ясенем из дубравы на темно-серых и солонцеватых суглинках. В отличие от ясеня из двух последних типов леса объем сосудов у ясеня пойменной дубравы существенно меньше.

Древесина ясеня, выросшего в дубраве на мелах, имеет свои четко выраженные особенности, которые заключаются в минимальной величине просветов древесных волокон, наибольшей толщине их стенок и минимальной порозности древесных волокон. Кроме того, у древесины сосуда последней зоны годичного слоя имеют минимальные просветы.

Таблица 1

## Строение древесины ясеня обыкновенного

Элементы строения	$M_{cp} \pm m$				Коэффициенты достоверности различия (K)					
	(I) Дубрава на темно- серых суглинках	(II) Дубрава на солон- цеватых суглинках	(III) Пойменная дубрава	(IV) Дубрава на мелах	I и II	I и III	I и IV	II и III	II и IV	III и IV
Толщина годовичных слоев в см	5,9±0,1	7,3±0,2	4,5±0,1	5,9±0,2	6,4	8,0	0,0	14,0	6,0	6,3
Диаметр поздней древесины	59,8±0,9	60,1±0,9	63,6±1,0	64,1±1,1	0,2	0,1	3,1	2,6	2,7	0,3
Сосуды:										
Диаметр в ранней древесине (в м):										
радиальный	208,3±3,0	218,7±6,7	221,6±5,4	214,9±9,8	1,4	2,2	0,1	0,3	0,3	0,6
тангентальный	161,8±2,3	174,2±5,3	170,1±3,8	179,7±5,8	2,1	1,9	2,9	0,6	0,7	1,4
Диаметр в поздней древесине (в м)	33,2±0,9	35,5±1,3	35,2±0,6	29,2±1,3	1,4	1,8	2,6	0,2	3,4	4,2
Площадь на 1 мм² *	11,2±0,3	10,5±0,4	9,2±0,3	9,9±0,6	1,2	4,5	1,8	2,7	0,8	1,0
Сосудистая порозность (в %)*	24,3±2,0	24,5±2,2	17,6±0,8	18,6±2,7	0,1	3,1	1,7	3,0	1,7	0,4
Древесные волокна:	31,6±1,0	30,0±0,9	28,0±1,0	29,9±0,9	1,5	2,3	1,3	1,5	0,1	1,5
Диаметр волокон (в м)*	4,8±0,5	4,0±0,6	2,3±0,1	2,8±0,5	1,0	4,7	2,7	2,9	1,5	0,9
Диаметр просветов (в м)*	19,4±0,2	19,2±0,2	18,3±0,2	17,3±0,2	0,3	4,2	7,0	3,3	6,3	3,7
Длина стенок (в м)*	16,3±0,1	16,0±0,2	16,5±0,1	15,5±0,2	1,2	1,0	3,5	2,3	1,8	4,5
Порозность волокон (в % объема волокон)*	14,7±0,2	14,2±0,2	12,7±0,1	11,9±0,2	2,4	8,0	10,0	5,8	5,2	3,2
Объем тканей (в %):	8,6±0,2	9,2±0,2	9,2±0,1	7,9±0,2	1,3	3,0	2,8	2,5	5,1	7,2
древесные волокна	2,3	2,5	2,8	2,7	—	—	—	—	—	—
сосуды	3,9	3,4	3,7	3,8	—	—	—	—	—	—
паренхима	49,4±0,9	44,4±1,4	44,5±0,7	40,0±0,9	3,0	4,4	7,5	0,1	2,6	3,9
	24,8±0,7	26,2±0,7	22,8±0,6	20,2±0,7	1,2	2,1	4,5	3,5	5,9	2,7
	63,2±1,4	67,1±1,7	70,7±1,1	69,7±2,1	2,0	5,0	3,1	2,2	1,3	0,4
	20,0±1,2	17,3±1,0	12,2±0,8	15,6±0,9	1,6	5,1	2,5	3,8	1,8	2,9
	16,8±1,0	15,6±1,3	17,1±1,1	14,7±1,7	0,8	0,5	0,8	1,1	0,3	1,2

\* Над чертой — в ранней древесине, под чертой — в поздней древесине.

Таким образом, можно прийти к выводу о наличии у ясеня следующих биологических форм: ясень на темно-серых (и солонцеватых \*) суглинках, ясень на мелах и ясень пойменный. В заключение следует отметить, что таксонометрия целого ряда анатомических элементов не претерпевает существенных изменений в зависимости от типов леса. К таким показателям относятся процентное содержание поздней древесины, диаметр сосуда в ранней древесине, сосудистая порозность и объем паренхимы. Перечисленные признаки являются общими для ясеня разных лесоразделительных условий.

Воронежский  
лесотехнический институт

Поступило  
28 II 1959

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Абраменко, Определитель древесины главнейших пород СССР, Л., 1955. <sup>2</sup> В. Е. Вихров, Диагностические признаки древесины главнейших пород СССР, М.—Л., 1947. <sup>3</sup> А. Ф. Гамерман, А. А. Никитин, Г. А. Николаев, Определитель древесины по микроскопическим признакам с альбомом микрофотографий, Л., 1946. <sup>4</sup> М. С. Гзырян, Тр. Бот. инст. АН АрмССР, 7, 105 (1950). <sup>5</sup> В. Р. Илленицкий, Изв. Киевск. политехнич. инст., 1 (1904). <sup>6</sup> Б. А. Келлер, Ботанические сочинения, М., 1951. <sup>7</sup> А. М. Краснитский, ДАН, 119, № 2 (1958). <sup>8</sup> ВСТ НКЛес 196, М.—Л., 1949. <sup>9</sup> Л. М. Перелыгин, Строение древесины, М., 1944. <sup>10</sup> Н. А. Филиппов, Определитель древесных пород по микроскопическим признакам, СПб., 1908. <sup>11</sup> А. А. Яценко-Хмельевский, Основы и методы аналитического исследования древесины, М.—Л., 1954. <sup>12</sup> Н. Н. B o s s h a r d, Schweiz. Zs. Forstwesen, № 12, 648 (1951). <sup>13</sup> F. K o l l m a n, Die Esche und ihr Holz, Berlin, 1941. <sup>14</sup> Н. P e s c h m a n n, Forstwiss. Cbl., H. 9/10, 488 (1956). <sup>15</sup> C. S a x, E. C. Arb. J. Arnold Arboretum, № 13, 37 (1932). <sup>16</sup> F. S c h n e i d e r, Forstlich-wissenschaft. Zeitschrift, H. 10, 11 (1896).

\* Древесина ясеня из дубравы на солонцеватых суглинках и из дубравы на темно-серых суглинках существенно не различается по микроскопическому строению.



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. К. БОЛДЫРЕВ

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ЛИСТЬЕВ,  
УРОЖАЕМ И КАЧЕСТВОМ ЗЕРНА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ В СВЯЗИ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ УДОБРЕНИЙ**

(Прездпазлено академиком А. Л. Курсановым 7 XII 1958)

В ряде работ показано важное значение анализа целых растений для определения необходимых для них удобрений и для построения правильной системы их питания (<sup>1-4</sup>). В последние годы было обращено внимание на важность анализа листьев, которые достаточно точно отражают состояние питания растений (<sup>5-8, 17-19</sup>). Особое внимание уделяется установлению связи между химическим составом листьев, с одной стороны, и величиной и качеством урожая — с другой. Этот метод позволил установить «критические» уровни питания для ряда культурных растений (<sup>6, 17-23</sup>) и выявить определенную зависимость между содержанием азота в листьях в конце цветения и азотом зрелого зерна (<sup>9-14, 17, 21</sup>). Последнее обстоятельство позволило предложить метод листовой диагностики качества зерна пшеницы (<sup>11, 12</sup>).

Зависимость величины урожая пшеницы от химического состава листьев еще слабо освещена в литературе, в связи с чем отсутствуют данные по «критическому» уровню питания для яровой пшеницы (<sup>6</sup>). Это затрудняет использование результатов листового анализа для определения потребности растений в элементах питания.

Для разрешения этого вопроса нами в 1954—1957 гг. были заложены полевые и вегетационные опыты на обыкновенном средне-супесчаном суглинистом черноземах \*. В опытах применялись разные дозы азотных фосфорных удобрений, изучалась динамика подвижных питательных веществ в почве и проводился анализ листьев в конце цветения (<sup>11, 12</sup>), что позволило установить несколько уровней питания яровой пшеницы в отношении азота (<sup>14</sup>) и ориентировочно наметить «критический» уровень питания пшеницы по азоту и фосфору.

Под «критическим уровнем» понимается такое процентное содержание данного элемента в листьях, выше которого нет никакой прибавки урожая зерна или прибавка быстро уменьшается до нуля при внесении этого элемента с минеральным удобрением (<sup>17, 19</sup>). Критическая концентрация лежит в пределах, выше которых питание растений соответствующими элементами можно считать обильным и ниже которых растения испытывают недостаток в этих элементах (<sup>6, 24</sup>). С этой точки зрения мы и рассмотрим результаты наших полевых и вегетационных опытов.

Как видно из рис. 1, на котором показана зависимость величины урожая зерна от содержания азота и фосфорной кислоты в листьях пшеницы, при достаточном снабжении растений фосфором и калием (по данным анализу почвы) повышение содержания азота в листьях с увеличением внесения азотного удобрения сопровождается увеличением урожая зерна. Между содержанием азота в листьях и урожаем зерна имеется почти линейная

\* Работа выполнена под руководством проф. А. З. Ламбина, которому автор выражает свою глубокую благодарность.

зависимость со средним коэффициентом корреляции для трехлетних вегетационных опытов  $0,90 \pm 0,04$ . Исходя из прямолинейной зависимости были вычислены коэффициенты корреляции и найдены уравнения регрессии методом наименьших квадратов (<sup>15</sup>).

После того как содержание азота в листьях достигает 3,0%, прибавка урожая зерна при дальнейшем увеличении содержания азота в листьях незначительна. Так, в опыте № 1 при увеличении содержания азота в листьях с 2,15 до 2,71% увеличение урожая зерна составляло 1,61 г/сосуд, а каждые 0,1% азота, тогда как последующее увеличение азота в листьях

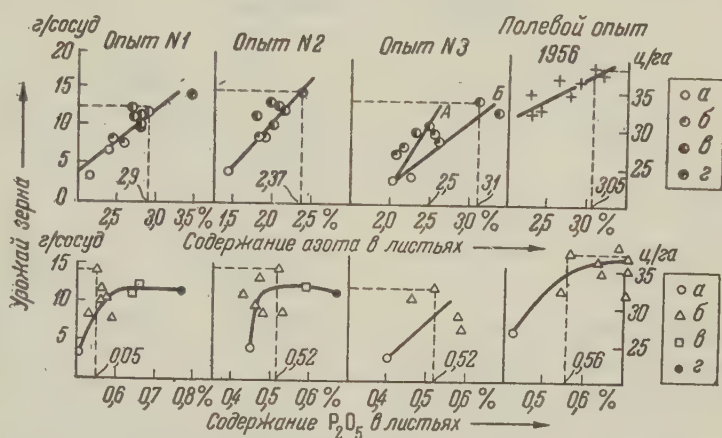


Рис. 1. Зависимость между урожаем зерна пшеницы и содержанием азота и фосфорной кислоты в листьях. Дозы N: а — контроль, б — 1N, в — 2N, г — 3N. Дозы P: а — контроль, б — 1P, в — 2P, г — 3P

на 0,1% повышало урожай лишь на 0,26 г/сосуд. Близкие к этому результаты были нами получены с пшеницей сорта Лютеценс 62 и Гордеифор-е 10 (<sup>12</sup>). В опыте № 3 Б (рис. 1) наивысший урожай был получен при содержании азота в листьях в 3,1%. При повышенной влажности почвы в опыте № 2 и № 3 А критический уровень питания по азоту не был достигнут. В полевом опыте 1956 г. содержание азота в листьях растений с удобренных делянок от 2,60—3,05% обеспечило получение высокого урожая зерна при хорошем его качестве. Содержание азота в листьях растений на контроле достигло критического уровня по азоту, но содержание  $P_2O_5$  было низким. Недостаток фосфора (это подтвердил и почвенный анализ) в сочетании с очень хорошими условиями увлажнения в период вегетации предопределил высокую эффективность суперфосфата в смеси с навозом и НК в повышении продуктивности растений. Как только недостаток фосфора был преодолен, проявилось положительное действие азота навоза и минерального в повышении урожая зерна и улучшении его качества. Это говорит о том, что критический уровень питания растений и в отношении азота должен обязательно связываться с условиями фосфорного и, по-видимому, калийного питания растений (<sup>16</sup>, <sup>18</sup>).

Зависимость величины урожая зерна от содержания  $P_2O_5$  в листьях, так же как и для азота, имеет почти прямолинейный характер до тех пор, пока содержание фосфорной кислоты не достигает 0,52—0,60% (рис. 1). Дальнейшее увеличение  $P_2O_5$  в листьях мало влияет на увеличение урожая зерна.

При установлении критической концентрации питательных элементов, наряду с величиной урожая, принимали во внимание и содержание азота в зерне пшеницы.

Международный стандарт на содержание белка в зерне пшеницы составляет 12,5%, что с учетом небелкового азота зерна дает величину общего

азота зерна 2,40 %. Для получения зерна с содержанием азота в 2,40 % (соответствующим Международному стандарту на содержание белка в зерне пшеницы в 12,5 %) необходимо, чтобы в листьях пшеницы в фазу цветения — заложение пяточки (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>, <sup>14</sup>), содержалось около 2,60 % азота (рис. 2. Это — нижняя граница ряда критической концентрации, достижение которой для условий влажных лет обеспечивает хорошее снабжение растения

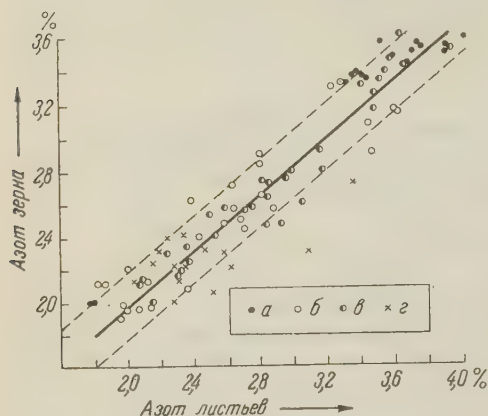


Рис. 2. Зависимость между содержанием азота в зерне ( $y$ ) и в листьях ( $x$ ) пшеницы (в процентах на абсолютно сухое вещество).  $y = 0,85x + 0,27$ .  $E = \pm 0,20$ ;  $R = 0,93 \pm 0,01$ .  $a$  — 1954 г.,  $b$  — 1955 г.,  $v$  — 1956 г.,  $z$  — 1957 г.

процентом азота в нем (рис. 2), т. е. этому уровню питания растений соответствует скрытая нехватка азота, или «голодание качества». Поэтому при содержании азота в листьях ниже 2,60 % и видах на средний или высокий урожай зерна применение азотной подкормки в цветение для улучшения качества зерна пшеницы является необходимым (<sup>14</sup>). Азотная подкормка в этот период значительно повышает белковость зерна пшеницы (<sup>10</sup>), что вытекает и из данных наших опытов (табл. 1).

Таблица 1

Влияние поздней подкормки  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,9%-й раствор) на качество зерна пшеницы Лютеценс 62. Опыт 1957 г.

Варианты опытов	Урожай зерна, г/сосуд	Азот листьев в цветении, %	Азот зерна, %		Белок зерна, %
			прогноз	фактич.	
$\text{N}_{20}\text{P}_{50}\text{K}_{100}$ (контроль)	4,92	2,35	2,27	2,41	13,05
То же + $\text{N}_{80}$ — внекорневая без изоляции почвы	5,0	—	—	3,33	18,18
То же + $\text{N}_{80}$ — внекорневая с изоляцией почвы	5,50	—	—	3,20	17,39
То же + $\text{N}_{80}$ — корневая	5,29	—	—	3,80	20,86

Примечание. Индексы при символах элементов обозначают дозу питательных веществ в миллиграммах на 1 кг абсолютно сухой почвы. Прогноз азота зерна проведен по уравнению  $y = 0,85x + 0,27$ , где  $x$  — процентное содержание азота в листьях в фазу цветения — заложение пяточки,  $y$  — азот зерна.

Содержание азота в листьях от 1,5 до 2,30 % или соотношение  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 < 3,5$  говорит о сильной недостаточности его на данной почве и часто совпадает с визуальными признаками недостатка азота в растениях. В этих условиях необходимость в азотной подкормке в период цветения отпадает особенно при видах на низкий урожай зерна. Отзывчивость растений на



именение азота в основном удобрении для данного случая является очень высокой, что отмечалось и в работе Лундегорда (18).

Таким образом, яровая пшеница не нуждается в азоте, если содержание его в листьях в конце цветения составляет 2,6—3,0% или  $N : P_2O_5 > 5$ . Яровая пшеница не нуждается в фосфоре, если содержание  $P_2O_5$  в листьях составляет 0,52—0,60% или  $N : P_2O_5 < 5,1$ .

Возможность использования данных листового анализа для установления нуждемости растений в азоте и фосфоре была подтверждена в полевых опытах, проведенных в совхозе «Элита» Москаленского района Омской области в 1957 г. (см. табл. 2). Химический анализ листьев в этом опыте

Таблица 2

Влияние минеральных удобрений на урожай и содержание азота и фосфорной кислоты в листьях пшеницы Мильтурум 553

Варианты опыта	Содержание в листьях в конце цветения, % на абс. сух. вещество			Урожай зерна, ц/га
	азот	$P_2O_5$	$N:P_2O_5$	
Контроль	3,75	0,41	9,1	23,3±0,10
$N_{30}$	3,77	0,40	9,3	23,5±0,52
$P_{45}$	3,83	0,45	8,6	28,0±0,76
$N_{30}P_{45}$	3,95	0,47	8,4	27,9±0,80
$N_{60}P_{45}$	3,93	0,48	8,2	27,7±0,56

показал очень высокую обеспеченность растений азотом и их сильную нуждемость в фосфоре, что подтвердилось и данными урожая зерна. На сопоставленных рядом с этим опытом полях пшеницы отношение  $N : P_2O_5$  в листьях оказалось еще более высоким, что позволило сделать вывод о сильной нуждемости растений в фосфоре на этих полях и необходимости нового внесения фосфорных удобрений под культуры на следующий год.

Таким образом, метод анализа листьев позволяет использовать данные нуждемости растений в удобрениях не только после снятия урожая, но и год взятия пробы растений (табл. 1). На основании общего анализа листьев в фазу цветение — заложение пытки можно делать достаточно точный прогноз качества зерна пшеницы, более дифференцированно подходить к применению поздней азотной подкормки и к основному внесению азотных фосфорных удобрений в последующие годы.

Поступило  
2 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 З. И. Журбицкий, Физиол. раст., 2, в. 2, 167 (1955).
- 2 З. И. Журбицкий, И. Д. Шматов, Физиол. раст., 2, в. 5, 467 (1955).
- 3 А. Ю. Левицкий, А. Лесюкова, Химиз. соц. землед., 2, 48 (1935).
- 4 В. В. Церлинг, Почвоведение, 3, стр. 79 (1957).
- 5 К. П. Магницкий, Агрохимические методы исследования почв, 1954.
- 6 К. П. Магницкий, Удобрение и урожай, 8, 29 (1957).
- 7 В. В. Церлинг, Почвоведение, № 10, 58 (1956).
- 8 В. В. Церлинг, Почвоведение, № 1, 68 (1958).
- 9 Т. Т. Демиденко, Р. А. Баринова, Вопросы обмена сельскохозяйственных растений, 27 (1953).
- 10 Н. С. Петин, А. Н. Павлов, Физиол. раст., 2, в. 2, 113 (1955).
- 11 Н. К. Болдырев, Сельское хозяйство Сибири, 2, (1957).
- 12 Н. К. Болдырев, ДАН, 119, № 1, 171 (1958).
- 13 Н. К. Болдырев, Докл. VII научн. конф., посвящен. 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Томск, в. 3, 1957, стр. 121.
- 14 Н. К. Болдырев, Тез. докл. первого делегатского съезда почвоведов СССР, секция плодородия почв, 1958.
- 15 Е. Кондратьева, Прямолинейная корреляция, 1935.
- 16 А. В. Соколов, Агрохимия фосфора, 1950.
- 17 Л. Нельсон, Журн. сельск. хоз. за рубежом, 1, 3 (1958).
- 18 H. Lundegårdh, Leaf Analysis, London, 1951.
- 19 E. H. Tyner, Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 11, 317 (1946).
- 20 W. F. Bennett, G. Stanford, L. Dumenil, Soil Science Soc. Am. Proc., 17, 3, 252 (1953).
- 21 B. A. Krantz, W. V. Chandler, Agr. J., 43, 11, 547 (1951).
- 22 П. Прево, М. Олландье, РЖБиол., № 9, 36104 (1957).
- 23 В. Рейтер, П. Смит, там же, 36107 (1957).
- 24 A. Ulrich, Ann. ev. Plant Physiol., 3, 207 (1952).
- 25 F. G. Viets, C. E. Nelson, C. L. Crawford, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 18, 3, 297 (1954).

В. Л. ВИТКОВСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ ПОНИЖЕННОЙ И ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ  
В ОСЕННЕ-ЗИМНЕЕ ВРЕМЯ НА СОСТОЯНИЕ ПОЧЕК ЧЕРНОЙ  
СМОРОДИНЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 14 II 1959)

В связи с изучением стадийного развития почек у плодовых культур Л. И. Сергеев<sup>(1)</sup> установил, что при повышенной (до 15—20°) температуре в зимнее время (в комнатных условиях) у растений персика, сливы, черешни, абрикоса, яблони, груши, гибрида алычи и персика Давида и др. наступает дегенерация «цветочных» почек. Однако, говоря о дегенерации почек, автор рассматривает все породы вместе и основывает свои выводы лишь на фактах постепенного отмирания частей ранее сформировавшихся в той или иной степени бутонов. Такой общий и в то же время узкий подход к рассматриваемому вопросу приводит к не вполне правильному представлению о фактическом развитии «цветочных» почек у различных плодовых культур в зимнее время при повышенной температуре, так как эти культуры имеют разные типы почек. В частности, такое представление может способствовать формированию неверных взглядов на вопросы биологии цветково-листо-ростовых почек, имеющих у семечковых плодовых, кустарниковых ягодных и ряда древесных культур.

В связи с затронутым вопросом нами в 1956—1957 гг. на Полярной опытной станции ВИР (ст. Хибины, Мурманской обл.) были проведены специальные исследования по выяснению хода развития почек у черной смородины при пониженной и повышенной температуре в течение осенне-зимнего времени.

В середине мая 1956 г., в период набухания почек, двухлетние растения Печорского образца европейской формы черной смородины<sup>(2)</sup> были посажены по одному в пять деревянных ящиков размером 50 × 50 × 50 см. За вегетационный период растения образовали вполне удовлетворительный прирост, имели хороший внешний вид и были почти одинаковыми по степени развития кустов. В конце июля в цветково-листо-ростовых почках растений началась дифференциация их конусов нарастания, а затем и последующее развитие частей бутонов.

4 IX, 4 X, 9 и 24 XI по одному ящику с растениями было перенесено в комнатные условия (соответственно 1-й, 2-й, 3-й и 4-й варианты опыта). Растения находились в помещении до июня—июля 1957 г. Уход за растениями заключался в систематическом (один раз в 10 дней) поливе их водой и периодическом рыхлении поверхности почвы.

Пятый ящик с растением был оставлен в качестве контрольного в естественных условиях.

Разновременным внесением ящиков с растениями в комнатные условия преследовалась цель выяснить, каково будет влияние повышенной температуры в осенне-зимнее время на состояние почек, в зависимости от продолжительности предшествующего воздействия на них естественных условий среды осеннего периода.

В помещении растения в течение всего периода исследований находились в условиях среднесуточной температуры воздуха в  $15-20^{\circ}$ , с редкими понижениями ее до  $10-12^{\circ}$ . В естественных условиях средняя температура воздуха за первую декаду сентября была равна  $4,6^{\circ}$ , за вторую  $7,3^{\circ}$ , а третью  $2,4^{\circ}$ . В октябре соответственно:  $0,1$ ;  $1,4$  и  $-4,3^{\circ}$ . Начиная с середины третьей декады октября среднесуточная температура воздуха была ниже нуля.



Рис. 1. Состояние генеративно-вегетативных почек черной смородины в зависимости от продолжительности влияния на них пониженной и повышенной температуры в осенне-зимнее время (объяснения в тексте)

Начиная с 4 IX, с интервалом в 1—1,5 мес., нами просматривались под микроскопом ( $80\times$ , без предварительной фиксации) продольные срезы 8—10 ветково-листо-ростовых почек, взятых с годичных приростов растений каждого варианта (всего было просмотрено около 300 почек). Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

Над особенностями поведения листо-ростовых почек проводились преимущественно визуальные наблюдения.

Цветково-листо-ростовые (генеративно-вегетативные) почки. При просмотре продольных срезов этих почек IX степень развития частей бутонов, вторичных конусов нарастания (3) их примордиальных листочков во всех вариантах была примерно одинаковой (бутоны находились в IV фазе своего развития (4)). К 4 X степень развития бутонов достигла V фазы. При этом не наблюдалось заметного (визуально) различия между внутренним строением почек по вариантам опыта. Пребывание растения 1-го варианта в течение 1 мес. в комнатных условиях не привело ни к ускорению, ни к заметному замедлению процесса дифференциации частей бутонов и роста вторичных конусов нарастания.



Совершенно иная картина наблюдалась 10 XI. Несмотря на то, что растение 2-го варианта находилось в комнатных условиях лишь 37 дней, в то время как растение 1-го варианта — уже 67 дней, в почках его произошла сильная дегенерация бутонов. Степень устойчивости последних к повышенной температуре оказалась значительно более низкой, чем у растения 1-го варианта (у последнего только еще наступила дегенерация пыльников). Вторичные конусы нарастания и их примордиальные листочки в обоих вариантах не имели никаких признаков дегенерации. В строении почек растений остальных вариантов заметных изменений не наблюдалось.

Полная дегенерация всех бутонов в почках растения 1-го варианта наступила лишь к 30 XII. Вторичные конусы нарастания продолжали оставаться бледно-зелеными, хотя находились уже 118 дней в комнатных условиях. В почках растения 2-го варианта изменений не наблюдалось. Бутоны в почках растений 3-го и 4-го вариантов, находящихся уже 52 и 37 дней в комнатных условиях, в отличие от растения 2-го варианта, оказались более устойчивыми к повышенной температуре.

При просмотре срезов почек 4 II 1957 г., у растений 3-го и 4-го вариантов была зафиксирована дегенерация возрастно более старых бутонов (примерно после 70—80 дней пребывания в комнатных условиях). Вторичные конусы нарастания и их примордиальные листочки в почках растений всех вариантов находились в хорошем состоянии.

К 23 III у растения 2-го варианта наступила полная гибель всех элементов генеративно-вегетативных почек. В почках растения 1-го варианта началась дегенерация примордиальных листочков. Наступила полная дегенерация бутонов в почках растения 3-го варианта (пробывшего 144 дня в комнатных условиях). У растения 4-го варианта в почках еще не закончилась полная дегенерация всех бутонов (127 дней в комнатных условиях).

В апреле в генеративно-вегетативных почках растения 1-го варианта постепенно начали дегенерировать вторичные конусы нарастания. В мае такая же картина наблюдалась в почках растений 3-го и 4-го вариантов.

У контрольного растения в течение зимнего периода в почках заметных изменений не наблюдалось. Вегетация у растения началась 6 V 1957 г. («лопнули» почки).

Следовательно, начало дегенерации частей бутонов в генеративно-вегетативных почках растений черной смородины наступало примерно через 65—85 дней, а полная их дегенерация через 100—140 дней после помещения растений в осенне-зимнее время в условия повышенной (до 15—20°) температуры. Однако быстрее всего этот процесс натупает у растений, помещенных в данные условия в более раннее осеннее время, когда среднесуточная температура воздуха в естественных условиях не опустилась еще ниже нуля. Здесь, по-видимому, существует определенный критический момент, когда бутоны находятся в состоянии наименьшей устойчивости к повышенной температуре (например, полная гибель бутонов в течение 37 дней во 2-м варианте).

Несмотря на полную дегенерацию бутонов, почки еще примерно в течение 3—4 мес. сохраняли свою жизнеспособность, благодаря наличию в них вторичных конусов нарастания. Жизнеспособность последних сохраняется в условиях повышенной температуры ориентировочно в течение 150—200 дней.

Листо-ростовые (вегетативные) почки. Здесь следует различать верхушечные (терминальные) почки годовых побегов, боковые почки нижней (стадийно более молодой) части куста и так называемые спящие почки. Все они, как правило, не имеют генеративных органов.

Терминальные почки годовых побегов у растения 1-го варианта в продолжение всего периода проведения опыта (10 мес.) так и не тронулись в рост. У растения 2-го варианта выдвижение листьев наступило через 95 дней после занесения его в помещение, а у 3-го и 4-го вариантов — через

10 дней. Однако лишь у растения 4-го варианта, пробывшего более 80 дней в условиях пониженной температуры, выросли новые побеги продолжения (до 12 см длиной). Мы считаем, что только наличие роста побегов указывает на прохождение конусом нарастания вегетативной почки стадии пониженной температуры. Распускание же только листьев не может служить в этом отношении критерием. Этого, к сожалению, не учитывали в своих исследованиях продолжительности периода яровизации вегетативных почек Л. И. Сергеев, Г. К. Байков и К. А. Сергеева<sup>(5)</sup>, что снижает ценность проведенной ими работы.

У боковых почек нижней части куста выдвижение листьев наступало в 1-м и 2-м вариантах через 190—210 дней после помещения растений в комнатные условия. У растения 3-го варианта эта фаза развития наблюдалась через 55 дней. Выдвижение листьев из «спящих» почек по данным вариантам соответственно наступило через 230, 225 и 55 дней. У растения 4-го варианта разворачивания листьев из подобных почек не наблюдалось, по-видимому, из-за вегетации верхушечных почек. Роста побегов ни в одном из вариантов не наблюдалось. Развернувшиеся листья постепенно засохли, а почки погибли.

Следовательно, центральные конусы нарастания вегетативных почек, так же как и вторичные конусы нарастания генеративно-вегетативных почек, нуждаются в воздействии на них в осенне-зимнее время пониженных температур. В условиях Мурманской обл. период этого воздействия для терминальных почек растений черной смородины составляет, по-видимому, не менее 80 дней, а для генеративно-вегетативных, а также боковых почек нижней части куста и «спящих» — он еще более продолжителен.

Следует отметить, что в тех случаях, когда мы срезали некоторые годовые побеги для просмотра срезов почек, оставшиеся на «пенечках» 1—2 генеративно-вегетативные почки начинали вегетировать. Но это наблюдалось только в 3-м и 4-м вариантах опыта. У растений разворачивались листья, выдвигались (правда, слабо) бутоны, наступало цветение, а также вырастало по 1—2 побега из вторичных конусов нарастания. Это свидетельствует о том, что хирургическое вмешательство, после того как растения довольно продолжительное (примерно 70—80 дней) время подвергались действию пониженных температур, способствует выведению генеративно-вегетативных почек из состояния истинного покоя.

Нами установлено (путем раскопки в июне—июле 1957 г.), что во всех вариантах корневая система, видимо, в течение всего периода проведения опыта продолжала расти, а почки (при каждом просмотре) всегда были обеспечены влагой, а следовательно, и питательными веществами.

Полярная опытная станция  
Всесоюзного института растениеводства  
ст. Хибинь

Поступило  
[13 II 1959]

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. И. Сергеев, Выносливость растений, М., 1953. <sup>2</sup> В. Л. Витковский, Сад и огород, № 6 (1958). <sup>3</sup> В. Л. Витковский, ДАН, 119, № 1 (1958). <sup>4</sup> В. Л. Витковский, Тр. по прикл. бот., генет. и селекции, 30, в. 3 (1957). <sup>5</sup> Л. И. Сергеев, Г. К. Байков, К. А. Сергеева, ДАН, 116, № 3 (1957).

П. И. ГУПАЛО

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПРЕДПОСАДОЧНОГО  
ПРОРАЩИВАНИЯ КЛУБНЕЙ НА ХОД ОНТОГЕНЕЗА И УРОЖАЙ  
КАРТОФЕЛЯ**

*(Представлено академиком А. Л. Курсановым 14 II 1959)*

В опубликованном ранее сообщении <sup>(1)</sup> нами было показано специфическое значение корней для роста побегов картофеля при прорастании клубней, а также были приведены данные об ускорении развития растений при проращивании клубней во влажной среде, подтверждающие результаты работ других авторов <sup>(2, 3)</sup>.

При разных способах предпосадочного проращивания клубней проявляется действие ряда факторов, оказывающих влияние на ход онтогенеза и урожай. Представляет существенный интерес вычленить и изучить действие отдельных факторов, с тем чтобы при практическом проведении предпосадочной подготовки клубней осуществить с минимальными затратами труда и средств совместное действие ряда положительных факторов, устраняя действие отрицательных.

С этой целью нами в 1957 г. был проведен опыт с сортом Полесским ранним по следующей схеме: 1) контроль — хранение клубней в подвале до дня посадки; 2) проращивание клубней на свету в течение 31 дня; 3) проращивание клубней на свету в течение 21 дня и во влажных опилках с образованием корней — 10 дней; 4) проращивание в темноте в течение 31 дня без образования корней.

Опыт был повторен в 1958 г. с дополнительными вариантами (осеннее озеленение клубней — варианты 5 и 6), а также с включением еще одного сорта (Приекульский ранний). Результаты были получены вполне аналогичные. Ниже излагаются данные опыта 1957 г. и дополнительных вариантов опыта 1958 г. по одному сорту.

25 III из кагата с элитным картофелем сорта Полесский ранний (сеянец № 328) были отобраны одинаковые по размеру клубни, весом по 100—120 г, в количестве 600 штук, и разделены на четыре партии, которые затем были поставлены в разные условия в соответствии со схемой опыта.

Проращивание на свету проводилось в лаборатории при температуре 15—18°. Здесь же производили и дополнительное проращивание во влажных опилках, а также проращивание в темноте (в закрытых ящиках без доступа света). В результате относительной сухости воздуха в лаборатории корни при проращивании в темноте, как и на свету, не формировались, а образовались только этиолированные ростки длиной 12—18 см. Контрольные клубни хранились в прохладном подвале с температурой 3—5°, где глазки оставались непроросшими до дня посадки.

Закладка клубней во влажные опилки сделана 15 IV, а высадка всех клубней произведена 26 IV. Общий вид клубней перед посадкой представлен на рис. 1. Часть клубней была использована для изучения морфологических и анатомических особенностей световых и темновых ростков, а 100 клубней каждого варианта были высажены на участке с достаточно



соким и выравненным уровнем плодородия почвы. Посадка произведена 1 клубню в гнездо, с площадью питания 50 × 50 см, на глубину 12 см (мерке). Уход за растениями был обычный: рыхление почвы, удаление сорняков, окучивание. Подкормки не применялись.

Полученные данные по анатомическим наблюдениям, а также по урожаю, подвергнуты статистической обработке. Показатели существенности различий между вариантами оказались вполне надежными ( $>3$ ).



Рис. 1. Клубни перед посадкой: 1 — контроль; 2 — пророщенный на свету; 3 — то же  $\rightarrow$  10 дней во влажных опилках; 4 — пророщенный в темноте

Предварительное проращивание клубней на свету увеличивает количество сближенных междоузлий у основания побега (рис. 2). Однако число столонов не совпадает с числом подземных узлов в разных вариантах опыта: образование столонов обусловлено не только наличием подземных узлов, но и другими факторами. У световых ростков и полученных из них побегов сосудистая система была развита лучше, чем у темновых и контрольной.

Данные фенологических наблюдений и учет урожая приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1  
Данные фенологических наблюдений

Вариант	Начало появления всходов*	Массовые всходы**	Начало цветения*	Массовое цветение**	Начало отмирания ботвы
Контроль	16 V	20 V	18 VI	24 VI	25 VII
Проращивание на свету	13 V	20 V	13 VI	24 VI	15 VII
То же + опилки	5 V	13 V	9 VI	12 VI	1 VII
Проращивание в темноте	5 V	13 V	9 VI	12 VI	1 VII

Вариант	Состояние на 13 VI				Состояние ботвы на 1 VIII
	ср. высота растения, см	число цветущ. кустов	число зачаточн. клубней на 1 стебель	число клубней с $d > 3$ см	
Контроль	39,1	2,7	$6 \pm 0,17$	0	Зеленая
Проращивание на свету	34,6	14,0	$6 \pm 0,35$	$2,0 \pm 0,20$	Полумертвая
То же + опилки	48,2	70,1	$11 \pm 0,93$	$4,8 \pm 0,33$	Сухая
Проращивание в темноте	49,1	77,4	$9 \pm 0,81$	$4,3 \pm 0,72$	Сухая

\* 10%. \*\*  $>50\%$ .

Сравнение урожая клубней по вариантам опыта

Вариант	Урожай на 1 VII			Урожай на 1 VIII		
	г на куст	ц/га	%	г на куст	ц/га	%
1. Контроль	368±45	147	100	980±33	392	100
2. Проращивание на свету	400±22	160	109,0	817±26	326,8	83,3
3. То же+влажные опилки	625±10	250	170,0	1003±29	401,2	102,5
4. Проращивание в темноте	618±30	247	168,0	1073±45	429,2	109,5

При посадке в почву было мало влаги, и после посадки в течение 13 дней не было дождей. Поэтому появление всходов задержалось, особенно у клубней, пророщенных на свету, которые в результате месячного проращивания в комнате заметно подвяли. Клубни, взятые из подвала

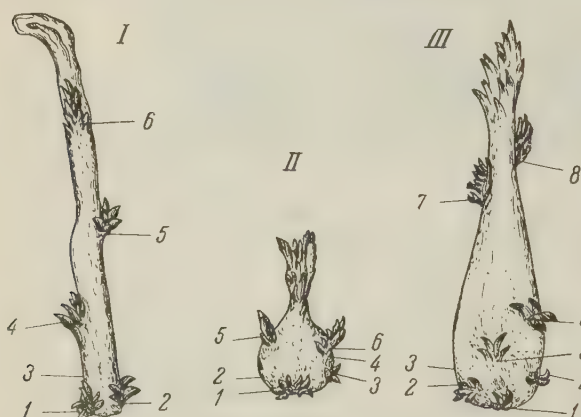


Рис. 2. Влияние проращивания клубней на свету на формирование нижней части стебля. I — побег, сформировавшийся в темноте; II — побег, сформировавшийся на свету; III — тот же побег после посадки в почву. 1—8 — порядок узлов

за это время прогрелись в почве и дали массовые всходы одновременно с пророщенными на свету, а на 13 VI даже обогнали их в росте, хотя и отставали по цветению и образованию клубней.

Растения вариантов 3 и 4 по появлению всходов, цветению, клубнеобразованию и отмиранию ботвы шли впереди остальных вариантов, мало отличаясь друг от друга.

Наши современные знания о физиологии роста и развития растений дают основание видеть в этом во-первых, влияние раннего формирования корней

при дополнительном проращивании в опилках, что ускоряет темпы роста и развития (4) и, во-вторых, — влияние затемнения, как фотопериодической индукции, так как известно, что короткий день или временное затемнение ускоряет образование клубней (5-7) и что короткий день ускоряет также и генеративное развитие культурных сортов картофеля (8).

Сопоставление урожая по вариантам опыта (табл. 2) показывает, что варианты 3 и 4 дали на 1 VII урожай на 70—68% выше, чем контроль из подвала, и на 61—59% выше, чем при проращивании (яровизации) только на свету. На 1 VIII эти варианты дали урожай выше против контроля на 2—9% и против варианта 2 — на 19—27%.

Снижение урожая в варианте 2 ко дню окончательной уборки по сравнению с контролем обусловлено сложившимися метеорологическими условиями года (мало осадков в июне) и вполне закономерно.

Заслуживают внимания также данные о соотношении веса клубней к весу ботвы на 1 VII (табл. 3). Наиболее высокое отношение веса клубней к весу

Таблица 3

Отношение веса клубней к весу ботвы при пробной копке 1 VII

Варианты	Отношение веса клубней к весу ботвы
1. Контроль	0,609
2. Проращивание на свету	0,751
3. То же + опилки	1,039
4. Проращивание в темноте	1,084

твы в варианте 4 подтверждает большое влияние фотопериодической ин-  
 жкции на темпы клубнеобразования у картофеля.

Приведенные в табл. 4 результаты опыта 1958 г. с осенним озеленением  
 клубней по Цицину<sup>(9)</sup> показывают, что озеленение клубней само по себе  
 является существенным фактором, ускоряющим развитие растений и повы-  
 шющим урожай. По-видимому, это связано с участием хлоропластов в  
 процессах вторичного обмена веществ<sup>(10, 11)</sup>, а также в образовании ими  
 стимуляторов роста при затемне-  
 нии<sup>(12)</sup>. Возможно, что при осен-

нем озеленении клубней имеет  
 значение также фотопериодиче-  
 ская индукция коротким днем.

Таким образом, для получе-  
 ния ранних урожаев картофеля  
 весьма перспективным приемом  
 является сочетание проращива-  
 ния клубней на свету с допол-  
 нительным проращиванием во  
 влажной среде, причем весеннее  
 проращивание на свету может  
 быть в известной мере заменено  
 осенним озеленением клубней.

При длительном проращивании  
 клубней на свету весной может

оказаться отрицательное влияние подвядания клубней. Знатный картофеле-  
 щик Марта Худолий, проводя такое проращивание в поле, всегда слегка  
 накрывает клубни влажной соломой. Если увеличить толщину укрытия  
 на ночь (с 6 час. вечера до 8 час. утра), то будет получено также благоприят-  
 ное фотопериодическое воздействие на прорастающие клубни (короткий  
 день).

Житомирский  
 сельскохозяйственный институт

Поступило  
 13 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. И. Гупало, А. И. Литвак, ДАН, 102, № 1, 173 (1955). <sup>2</sup> А. Я. Ка-  
 раз, Выращивание раннего картофеля, М., 1952. <sup>3</sup> В. И. Эдельштейн, Ово-  
 водство, М., 1953. <sup>4</sup> Ф. Э. Реймерс, Бот. журн., 42, № 10, 1465 (1957). <sup>5</sup> М. Х.  
 Ислахан, Фотопериодизм растений, М., 1956. <sup>6</sup> Н. G. Grosch, Zs. f. Acker-  
 Pflanzenbau, 101, № 3 (1956). <sup>7</sup> O. Steineck, Bodenkultur, 9, H. 3, 263 (1957).  
<sup>8</sup> Т. Мокроносов, К физиологии клубнеобразования у картофеля, Автореф.  
 диссертации, Свердловск, 1955. <sup>9</sup> Н. В. Цицин, Газ. «Правда» от 14 сент. 1957 г. и  
 «Сельское хозяйство» от 19 сент. 1957 г. <sup>10</sup> В. Г. Александров, Анатомия ра-  
 ний, 1954, стр. 43. <sup>11</sup> Е. Р. Гюббенет, Растение и хлорофилл, М., 1951.  
 М. Н. Моисеева, ДАН, 49, № 9, 706 (1945).

Таблица 4

Влияние осеннего озеленения клубней  
 на урожай сорта Полесский ранний

Вариант	Урожай на 1 VII		Окончатель- ный урожай 31 VII	
	г на 1 куст	%	г на 1 куст	%
1. Контроль	220±12	100	247±4,5	100
2. Проращивание на свету	242±11	110	267±9,5	109
5. Озеленение осенью*, 6. То же + опилки	260±14 306±27	118 139	295±6,3 352±4,0	120 143

\* Взяты из подвала весной.



Г. Г. АБРИКОСОВ

О РОДОВЫХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯХ ПОКРЫТОРОТЫХ  
(PHYLACTOLAEMATA) ПРЕСНОВОДНЫХ МШАНОК

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 5 II 1959)

Основная масса, примерно 75%, пресноводных мшанок относится к покрыторотым (Phylactolaemata) — группе чисто пресноводной, сформировавшейся и эволюционирующей именно в пресных водах.

Вопрос о системе внутри этой группы еще очень неясен, в частности родовые подразделения неопределенны — точного критерия для выделения родов нет.

В разное время было описано 13 родов, некоторые из них быстро стали синонимами, другие по-разному трактуются различными авторами.

Какие же признаки можно положить в основу характеристики родов? Форма колоний ни в коем случае не может быть таким признаком, так как она очень зависит от тех условий, в которых развивается и живет данный организм. Так же обстоит дело и с формой трубочек, составляющих колонии, характером наружной оболочки и т. п. Единственным хорошим признаком надо считать, по-моему, строение статобластов — этих сугубо адитивных образований пресноводных мшанок.

Роджик <sup>(6)</sup> предложила следующее подразделение этих образований: флотобласты (плавающие) и сессобласты (прикрепленные). В первой группе она выделяет собственно флотобласты, имеющие только ячеистое плавательное кольцо, и спинобласты, снабженные, кроме того, различными придатками — крючочками и пр. Дю Буа-Раймон-Маркус <sup>(2)</sup> добавляет к этому делению еще одну группу — пайпобласты, выделяя в нее статобласты, не имеющие плавательного кольца, но свободно лежащие в трубочках колоний.

Прикрепленные статобласты (сессобласты) очень зависят от формы трубочек, в которых они закреплены, и поэтому они не имеют характерной формы; кроме того, они встречаются далеко не у всех пресноводных мшанок.

Свободные статобласты (пайпобласты, флотобласты и спинобласты) наоборот, имеют всегда очень характерную форму и строение (рис. 1). Они могут быть положены, как уже говорилось, в основу родового деления покрыторотых мшанок.

В связи с этим приходится пересмотреть родовую принадлежность некоторых форм, прежде всего — одного вида, описанного из Южной Америки <sup>(7)</sup>. Вид этот имеет крайне характерные спинобласты (рис. 1, 6). Соколов <sup>(7)</sup> отнесла этот вид к роду *Lophopus*, Крэпелин <sup>(4)</sup> и Хастингс <sup>(3)</sup> — к роду *Lophorodella*. Я считаю нужным выделить этот вид по строению спинобластов в особый род *Lophopusella* gen. n. Тип рода — *L. capenensis* (Соколов, 1908).

Пересмотреть приходится также род *Stolella*, выделенный Эннелом <sup>(1)</sup> по материалам из Индии и обнаруженный затем в Бразилии <sup>(5)</sup> и в Южной Америке <sup>(6)</sup>. Флотобласты этого «рода» вполне сходны с таковыми

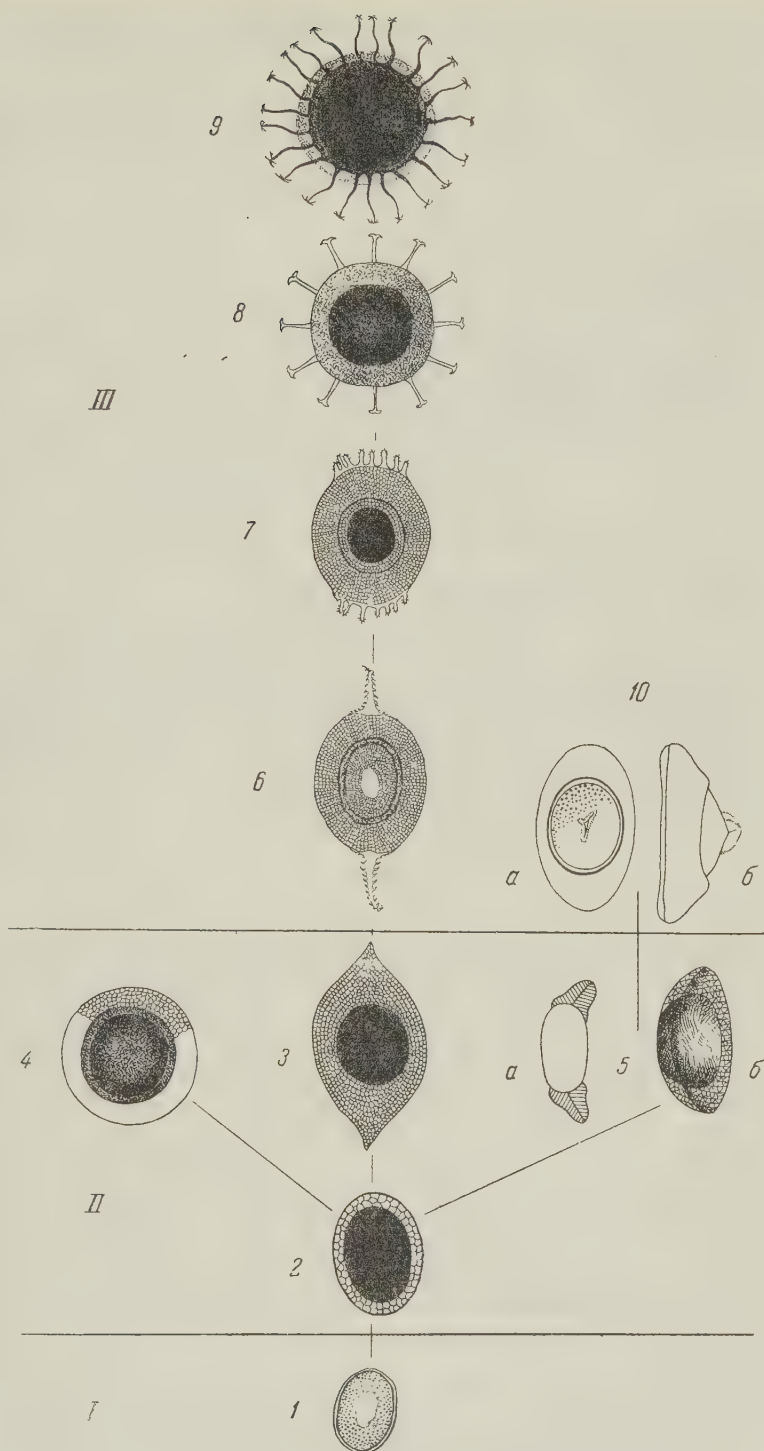


Рис. 1. Схема эволюционного развития статобластов [покрытоторых мшанок. I — пайптобласты: 1 — род *Fredericella*; II — фотобласты: 2 — род *Plumatella*, 3 — род *Lophopus*, 4 — род *Stephanella* (по Ока), 5 — р. *Australella* (б — несколько сбоку, а — в поперечном разрезе); III — спинобласты: 6 — род *Lophopusella* (по Соллас), 7 — *Lophopodella* (по Ворстман), 8 — *Pectinatella* (по Борр), 9 — *Cristatella*, 10 — *Gelatinella* (а — с брюшной стороны, б — сбоку (по Ториуми))

рода *Plumatella*. Ввиду этого я не могу считать род самостоятельным, а отношу его как подрод к роду *Plumatella*. Это подтверждается и в отношении других признаков.

Для большей ясности разделения покрыторотых мшанок на рода по свободным статобластам привожу следующую определительную таблицу.

1. Статобласты без плавательного кольца (пайптобласты) (рис. 1,1) . . . . . Род *Fredericella*
0. Статобласты с плавательным кольцом . . . . . 2
2. Флотобласты . . . . . 6
0. Спинобласты . . . . . 4
3. Плавательное кольцо расположено в одной плоскости . . . . .
0. Плавательное кольцо изогнутое и образует вокруг капсулы подобие чашечки (рис. 1,5) . . . . . Род *Austrellella*
4. Флотобласты вытянуты по концам (рис. 1,3) . . . . . Род *Lophopus*
0. Флотобласты не вытянуты по концам . . . . . 5
5. Форма флотобластов правильно округлая (рис. 1,4) . . . . . Род *Stephanella*
0. Форма флотобластов овальная, соотношение длины и ширины различное (рис. 1,2) . . . . . Род *Plumatella* с под родами *Hyalinella*, *Afrindella* и *Stolella*
6. Прикрепительный аппарат расположен в середине капсулы с брюшной стороны (рис. 1,10) . . . . . Род *Gelatinella*
0. Прикрепительный аппарат другого строения . . . . . 7
7. Прикрепительный аппарат в виде крючочков, расположенных на длинных придатках по концам спинных бластов (рис. 1,6) . . . . . Род *Lophopusella* gen. n.
0. Прикрепительный аппарат другого рода . . . . . 8
8. Прикрепительный аппарат в виде крючочков, расположенных на особых выростах по усеченным концам плавательного кольца спинных бластов (рис. 1,7) . . . . . Род *Lophopodella*
0. Прикрепительный аппарат в виде крючочков, расположенных по всей окружности спинных бластов . . . . . 9
9. Крючочки отходят от плавательного кольца (рис. 1,8) . . . . . Род *Pectinatella*
0. Крючочки отходят от капсулы (рис. 1,9) . . . . . Род *Cristatella*

Эволюционное усложнение статобластов представляется нам в следующем виде (рис. 1).

Безусловно, наиболее примитивными являются пайптобласты (рис. 1,1), обеспечивающие сохранение вида при наступлении неблагоприятных условий, но не его расселение. Следующей ступенью в эволюции статобластов было образование плавательного кольца (флотобласты), при помощи которого они могут плавать в толще воды и таким образом обеспечивать расселение вида (II). Строение флотобластов может быть различным. Наиболее типичные они у рода *Plumatella*, у которого плавательное кольцо просто охватывает более или менее равномерно капсулу. Род *Lophopus* представляет собой некоторое усложнение этого типа заострением флотобластов по концам, что можно рассматривать как первый шаг к появлению прикрепительных образований. Несколько особняком стоит род *Stephanella*, у которого характерная для родов *Plumatella* и *Lophopus* овальная или удлинённая форма флотобластов изменилась в округлую. Несколько в другом направлении изменились флотобласты у рода *Austrellella*, у которого сохранилась овальная форма их, но они стали выпуклыми вогнутыми.

Дальнейшее изменение флотобластов — образование прикрепительных образований — крючочков, т. е. переход к спинным бластам (III). Это, безусловно, очень прогрессивное изменение. Действительно, при помощи этих крючочков спинные бласты могут прикрепляться к различным плавающим предметам и даже к другим животным, например к ногам и перьям птиц и при их помощи расселяться.

Образование таких прикрепительных образований шло, по-видимому, двумя путями. Первый, основной путь — это следующий ряд родов: *Lophopusella*, у которого имеющиеся уже у *Lophopus* заострения превратились в длинные придатки с крючочками; *Lophopodella*, у которого многочислен-



ые мелкие крючочки образовались на усеченных концах плавательного кольца; *Pectinatella*, у которого более крупные крючочки располагаются уже по всей окружности плавательного кольца, и, наконец, *Cristatella*, у которого крючочки расположены тоже по всей окружности, но отходят не от плавательного кольца, а от самой капсулы, что делает их менее ломкими, кроме того, они более многочисленны.

Второй путь представляет только род *Gelatinella*, у которого прикрепительный аппарат образовался не по концам или по окружности, а на брюшной стороне капсулы. Такой аппарат, естественно, менее эффективен, при его помощи спинобласт может только как бы втыкаться в субстрат. Такие спинобласты можно связать с флотобластами рода *Austrolella* с их характерной вогнутостью плавательного кольца и выпуклостью капсулы.

Данная эволюционная схема родов покрыторотых мшанок по статобластам вполне согласуется и с другими признаками (строение колоний, строение отдельных особей и др.), что подтверждает правильность нашего взгляда — считать строение свободных статобластов основным признаком при выделении родов покрыторотых мшанок.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Annandale, Rec. Indian Museum, 3, part 3 (1909). <sup>2</sup> E. Du Bois-Reymond-Marcus, Bol. Fac. Cien. Let. Univ. Sao-Paulo, Zoologia, № 18 (1933). <sup>3</sup> A. Hastings, Ann. and Mag. Natur. History, ser. 10, 3 (1929). <sup>4</sup> K. Kraepelin, Beitr. z. Kenntnis Land- und Süßwasserfauna, Süd.-Westafrikas, I, Hamburg (1914). <sup>5</sup> E. Marcus, Bol. Fac. Fil. Cien. Let. Univ. Sao-Paulo. Zoologia, № 5 (1941); № 6 (1942). <sup>6</sup> M. Rogick, Ann. N. Y. Acad. Sci., 45, art. 4 (1943). <sup>7</sup> J. Sollas, Ann. and Mag. Natur. History, ser. 8, 2 (1908).

Д. В. НАУМОВ

## ВИДОВЫЕ РАЗЛИЧИЯ ПОЛИПОИДНОГО ПОКОЛЕНИЯ КОРОНОМЕДУЗ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 II 1959)

Первая находка полипа *Coronata* относится к 1839 г., причем обнаруженный сцифополип был принят за одиночного гидроида и назван *Tubularia rugosa* <sup>(1)</sup>. Впоследствии Альман <sup>(2)</sup>, также нашедший полипа коронат, назвал его *Stephanoscyphus mirabilis* и отнес к особому отряду *Thesomedusae* класса *Hydrozoa*. Третий раз полип коронат был описан Шульце под названием *Spongicola fistularis*, причем автор правильно определил это животное как сцифистому <sup>(3)</sup>. Первое предположение о принадлежности указанных организмов к *Coronata* было высказано И. И. Мечниковым <sup>(4)</sup>. Изучая развитие яиц медузы *Nausithoe*, он получил молодую сцифистому, благодаря чему было установлено наличие метазенеза у коронат, к которым относится *Nausithoe*. До этого считалось, что жизненный цикл коронат протекает без чередования поколений.

Мечников отметил, что выведенная им сцифистома вследствие наличия у нее кутикулярной оболочки, приближается к своеобразным существам, описанным как *Stephanoscyphus* и *Spongicola*. Несколько ранее А. О. Ковалевский <sup>(5)</sup> даже наблюдал стробилицию *Spongicola*, однако он не привел своих соображений относительно систематического положения наблюдавшихся им животных, ограничившись указанием, что они являются сцифистомами. Вскоре после этого было проведено прямое наблюдение над стробилицией *Spongicola fistularis* и прослежено отделение ею эфир медузы *Nausithoe* <sup>(6)</sup>. В ряде последующих работ <sup>(7-12)</sup> были подробно изложены анатомия зооида, морфология скелета, а также стробилиция сцифополипов, относящихся к *Coronata*, причем за ними прочно установилось родовое название *Stephanoscyphus*.

Однако до настоящего времени никто из исследователей не обратил внимания на одну весьма характерную особенность систематики коронат. В настоящее время к *Coronata* относится свыше 30 видов и около 10 родов медуз, тогда как все их полипы объединены в единственный род, насчитывающий всего лишь 8 видов. Вероятно, некоторые виды сцифополипов коронат после детального изучения их морфологии могут быть разбиты на несколько самостоятельных видов. Причина несовпадения числа видов и родов полипов и медуз была вскрыта нами ранее <sup>(13)</sup> и заключается в различной скорости эволюционного процесса у сидячих и свободноплавающих метазенетических животных. При такой несогласованной эволюции свободноплавающее медузоидное поколение дивергирует гораздо быстрее, чем сидячее полипоидное.

В результате ревизии рода *Stephanoscyphus* было установлено существование 8 видов, однако совершенно неизвестно, к какому из родов и видов медуз *Coronata* эти полипы относятся. Исключение составляет только *Nausithoe punctata* Koll., — ее полипом является *Stephanoscyphus mirabilis* Allm. (syn. *Spongicola fistularis* Schulze).

Морфологические признаки, по которым ведется определение видов *Stephanoscyphus*, довольно бедны, но вполне отчетливы. К числу этих

признаков относятся способность образовывать колонию, а также строение скелета. Учитывается структура поверхности теки, а также наличие или отсутствие внутренних зубцов. Число, форма, величина и расположение зубцов до настоящего времени в расчет не принимались.

Если судить по последней сводке (<sup>11</sup>), то все экземпляры *Stephanoscyphus* из коллекций ЗИН АН СССР относятся к виду *S. simplex* Kirkpatrick. Признаками этого вида является наличие внутренних зубцов теки и мор-

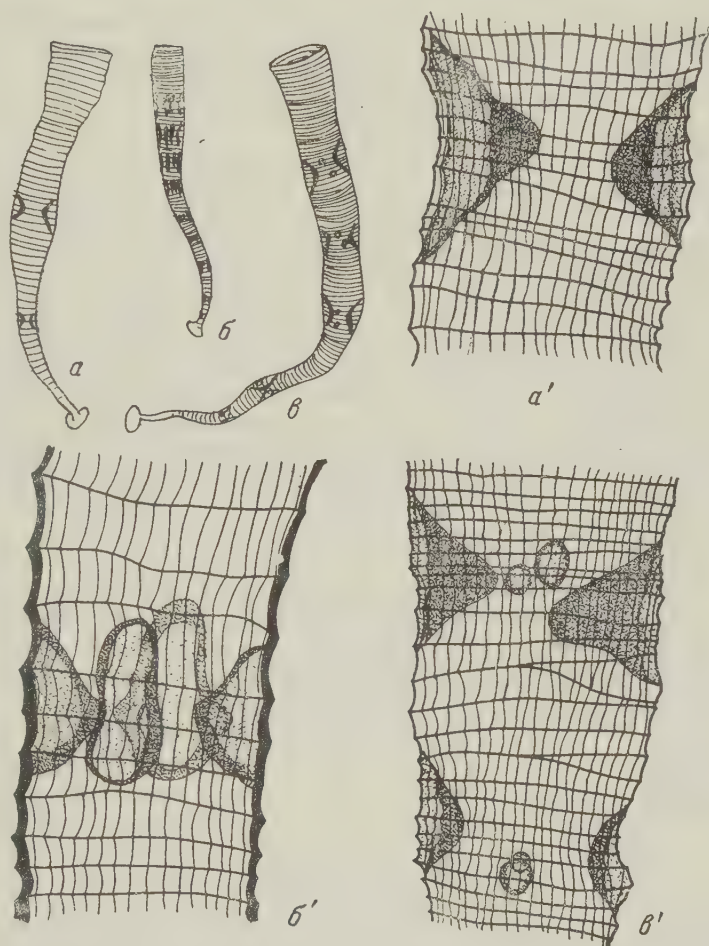


Рис. 1. Строение скелета различных видов *Stephanoscyphus*. а' и а из Арктики, б, б', в и в' —из бассейна Тихого океана. а, б, в — целые теки при малом увеличении; а', б', в' — участки тек при большом увеличении

динистость ее поверхности. Полипы одиночные колоний не образуют. Изучение нашего материала показало, что некоторые детали строения и расположения зубцов весьма постоянны и могут служить в качестве четких предельных признаков. Нам удалось на основании этих признаков выделить из прежнего вида *S. simplex* Krpt. три хорошо разграниченные по морфологии формы, которые могут иметь значение самостоятельных видов.

При общем внешнем сходстве теки, каждый из этих видов обладает характерным для него числом, величиной и расположением внутритековых зубцов. Форм, переходных между выделенными видами, не наблюдалось.

Первый вид (рис. 1, а и а') имеет попарное расположение зубцов. В пре-



делах каждой пары зубцы одинаковой величины. Распространение этой формы ограничивается центральной частью Полярного бассейна.

У второго вида (рис. 1 б и б') зубцы расположены группами по 4. В пределах каждой группы все зубцы также имеют одинаковую величину.

У третьего вида (рис. 1 в и в') зубцы расположены группами по 4, и в пределах каждой группы одна пара зубцов значительно крупнее другой. Оба последние вида обнаружены на больших глубинах Берингова и Охотского морей и в северной части Тихого океана.

Число видов медуз *Scyphozoa* фауны СССР и их распространение полностью совпадают с числом видов и распространением указанных выше сцифополипов. Для центрального Полярного бассейна известна только одна коронмедуза — *Atolla tenella* Hartlaub. Несомненно, что ей соответствует первый из описанных видов полипов.

Для Берингова и Охотского морей и северной части Тихого океана известны два вида коронмедуз — *Periphylla hyacinthina* Steenstrup и *Atolla wyvillei* Haeckel. Им соответствуют два других вида сцифополипов. Однако в настоящее время не представляется возможным решить, какой из видов полипов какой медузе соответствует. Оба вида полипов и оба вида медуз имеют общие ареалы и обитают на больших глубинах. Весьма характерно, что и обе эти медузы и оба полипа отсутствуют в Японском море. Это еще раз подтверждает, что указанные сцифополипы являются полипойдным поколением именно этих двух видов коронат.

В настоящей работе ни одному из выделенных здесь видов сцифополипов умышленно не дается названия. Полип из Арктики должен называться по соответствующей ему медузе — *Atolla tenella* Hartl. Полипы из моря Дальнего Востока получают свои названия после установления их принадлежности к медузам.

Надо полагать, что детальное изучение морфологии других видов *Strophosyrphus* также позволит выделить новые виды, и тогда число видов полипов будет точнее соответствовать числу видов медуз. Изучение ареалов и вертикального распределения полипов и медуз поможет предварительно подобрать видовые пары медуз и полипов. Однако окончательное решение о взаимной принадлежности особей разных поколений к одному виду у коронат будет зависеть преимущественно от прямых наблюдений за их жизненным циклом.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Orbigny, Voyage dans l'Amerique meridionale, 5, pt. 4 (1839). <sup>2</sup> G. Allenman, Ann. and Mag. Natur. History, ser. 4, 14 (1874). <sup>3</sup> F. Schulze, Arch. f. mik. Anat., 13 (1877). <sup>4</sup> E. Metschnikoff, Embriologische Studien an Medusen, Wien 1886. <sup>5</sup> А. О. Ковалевский, Изв. имп. Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, 10, 2 (1874). <sup>6</sup> S. Lo Bianco, P. Mayer, Zool. Anz. 13 (1890). <sup>7</sup> K. Kirkpatrick, Ann. and Mag. Natur. History, ser. 6, 5 (1890). <sup>8</sup> T. Komai, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univer., ser. B., 10, № 5 (1935). <sup>9</sup> T. Komai, ibid. ser. B., 11, № 3 (1936). <sup>10</sup> H. Thiel, Bronns Klassen und Ordnungen des Tierreichs, 2, Abt. 2, Buch 2, Lief. 3 (1936). <sup>11</sup> E. Leloup, Mem. Museo Historia Natur. Belgique, 2, 12 (1937). <sup>12</sup> P. Krampe, Rep. Swedish deep-sea exp. 1947—1948, Zool., 2, 1 (1951). <sup>13</sup> Д. В. Наумов, ДАН, 108, № 3 (1956).

Е. А. КЛЕБАНОВА

## ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ЧИСЛА ВОЛОКОН В СКЕЛЕТНОЙ МЫШЦЕ ПРИ ЕЕ РАБОЧЕЙ ГИПЕРТРОФИИ

(Представлено академиком Е. П. Павловским 9 II 1959)

До настоящего времени остается неясным, имеет ли место при рабочей гипертрофии мышцы наряду с укрупнением отдельных мышечных волокон увеличение их количества.

Исходя из современных представлений о миогенезе, возможность появления новых волокон в постэмбриональном периоде не может быть полностью исключена, прежде всего, потому, что на протяжении некоторого времени и после рождения, в мышце сохраняются миобластические элементы, способные явиться источником для образования мышечных волокон (<sup>1-6</sup>).

Некоторые исследователи полагают, что материалы для новообразования мышечных волокон имеются в мышце в течение всей жизни животного, так как физиологическая регенерация мышечной ткани осуществляется в нормальных условиях жизнедеятельности мышцы (<sup>7</sup>). Процессы перестройки в мышце приводят к колебаниям в числе волокон даже у взрослых животных, особенно же ярко выступают они при изменении функции мышц (<sup>8, 9</sup>).

Для непосредственного разрешения поставленного вопроса Морпурго (<sup>10</sup>) у двух взрослых собак удалял с одной стороны *m. sartorius*, после чего лапки подвергались тренировке в третбане в течение 2 мес., затем производилось удаление той же мышцы на другой стороне. Сравнительный подсчет мышечных волокон не выявил увеличения их количества, так же как и количества миофибрилл и мышечных ядер.

В аналогичном эксперименте Зиберт (<sup>11</sup>) на 2—4-месячных щенках обнаружил небольшое увеличение числа мышечных волокон. Автор считает, что оно находится в пределах ошибки измерений.

Иные результаты были получены Щитковым (<sup>12</sup>) на крысах. После резекции обеих головок *m. gastrocnemius* гипертрофировались их синергисты — *mm. plantaris* и *soleus*. Гипертрофия сопровождалась размножением мышечных волокон, путем их расщепления. Увеличение числа волокон *mm. plantaris* на вторые сутки достигало 17%, а через 4 мес. 42%.

Видик (<sup>13</sup>) в опытах по упражнению в беге в третбане взрослых кошек наряду с изменением структуры основных компонентов мышечных волокон наблюдала их продольное расщепление. Подсчета волокон автор не проводил.

Этот вопрос был проанализирован нами методом подсчета волокон в условиях хронического эксперимента на 10 щенках одного помета, живших в одинаковых условиях режима и питания. 6 из них в течение 8 мес. систематически ежедневно упражнялись в скоростном беге на третбане, остальные 4 служили контролем.

Опыт начинался с 2-месячного возраста. Скорость и длительность упражнений постепенно увеличивались, стабилизируясь к 4 мес. до 15 мин. в день, при средней скорости 10 км в час.

Для подсчета была взята *m. sartorius*, имеющая параллельное расположение волокон. В нашем опыте абсолютный вес портняжной мышцы тренированных превышал таковой контрольных на 42,8%; преобладание относительного веса того же мускула составляло 11,1%.

Гистологические препараты, изготовленные из средней части мускула (поперечно через всю мышцу), проецировались и зарисовывались для получения топографической карты мышцы, отображающей ее внутреннюю структуру. Подсчет мышечных волокон производился под микроскопом (ок. 7, об. 40×) по пучкам

Таблица 1

Число волокон в *m. sartorius* тренированных и контрольных собак

Кличка животного	Общее число волокон на поперечном сечении мышцы	Основные параметры	Вероятность разности по Стьюденту
------------------	---	--------------------	-----------------------------------

Тренированные животные

Ночка	29 959	$M=286\ 623$	0,82
Малыш	31 029	$\sigma=2158$ $m=881$	
Шарик	25 131		
Звездочка	26 211		
Рыжка	29 317		
Жучка	30 095		

Контрольные животные

Лысый	32 128	$M=30\ 647$ $\sigma=3769$ $m=1884$	
Бобик	33 490		
Рита	32 806		
Малышка	24 165		

В табл. 1 представлены полученные данные о среднем числе волокон на поперечном сечении мышцы.

Среднее число мышечных волокон у контрольных собак 30647, у тренированных 28623. Вариабильность ряда для контрольной группы довольно велика (12,5%), для тренированной она значительно меньше (7,5%).

Индивидуальные колебания в числе мышечных волокон находятся в некоторой связи с общими размерами животного и весом его мышц.

Для оценки вероятности различия между числом волокон в группе тренированных и контрольных мышц был

применен способ Стьюдента, предназначенный для малого числа случаев.

Вероятность разностей оказалась равной 0,82, что свидетельствует о том, что предположение о наличии систематического отклонения в чис

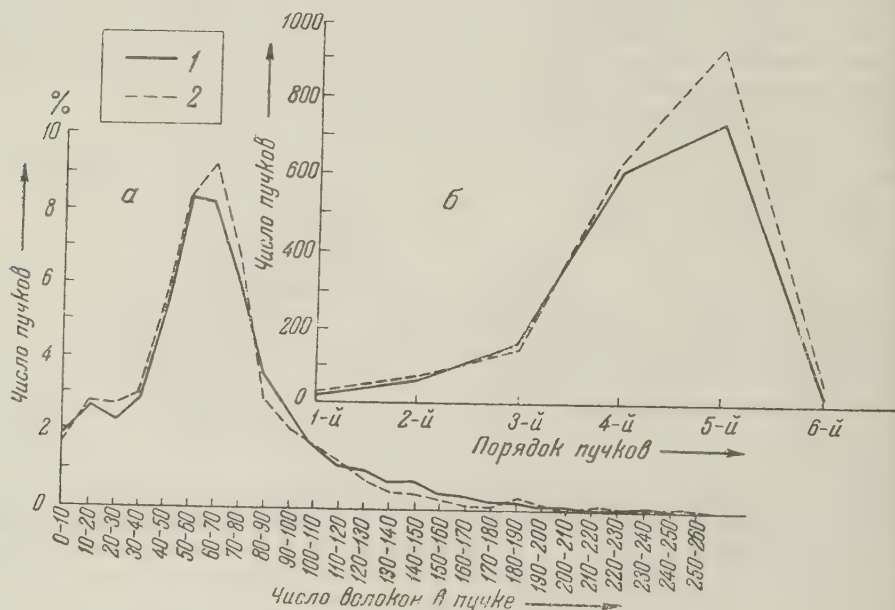


Рис. 1

волокон имеет значительно большую вероятность (0,82), чем предположение об его отсутствии (0,18).

Приведенные на рис. 1 а кривые, указывающие на распределение мышечных волокон в пучки у тренированных и контрольных собак, в общем



отипны. Однако в их количественных показателях выявляются определенные различия. В тренированной мышце (1), по сравнению с контрольной (2), количество пучков с малым и средним числом волокон снижено, увеличено количество пучков с большим числом волокон. Уменьшение пучков в тренированной мышце прослеживается почти на всех пучках, начиная от 1—10 до 70—80 волокон так же как увеличение количества пучков — для большинства пучков, содержащих 80—90 и более волокон. Вследствие этого обе кривые перекрещиваются на уровне, соответствующем пучкам, состоящим из 75—80 волокон.

Приведенные данные показывают, что под влиянием тренировки произошло относительное перераспределение волокон в пучках, которое привело к снижению в мышце

количества пучков с небольшим и с малым количеством волокон и к увеличению числа пучков, содержащих большое количество волокон.

На этом же материале оказались возможным рассмотреть вопрос, которому посвящена работа Н. А. Бодрова (14) (из нашей лаборатории) об изменении под влиянием мышечной деятельности композиции пучков в мускуле.

Анализируя последовательную группировку пучков от самых крупных к мелким в мышце sartorius, удается выделить пучки по 5—6-го порядка.

Распределение пучков разных порядков в тренированной и контрольной мышце обнаруживает выраженные различия. Если принять количество пучков каждого порядка в контрольной мышце за 100, то оказывается, что у тренированных число крупных пучков (1-го и 2-го порядка) несколько меньше (92,5 и 96,3%), число же средних пучков увеличено (114,2 и 105,7%); число мелких пучков заметно снижается по мере измельчения пучка, а именно в 4-м порядке их 97,8%, в 5-м 78,5% и в 6-м 17% по сравнению с контролем.

Общее количество самых малых конечных пучков в мышце тренированных собак на 8—9% меньше, чем собак контрольных.

Результаты, полученные как при подсчете числа волокон в пучках, так и при анализе распределения в мышце пучков различного порядка (см. также рис. 1 б), выявляют один и тот же процесс — укрупнение мелких пучков и связанное с ним общее усреднение размеров мышечных пучков. Вследствие укрупнения пучков малого калибра происходит уменьшение числа «конечных», т. е. не делящихся далее, пучков во всей исследованной мышце.

Таким образом, в данном длительном систематическом опыте, проведенном на сравнительно молодых животных в течение значительного родового периода жизни, были созданы условия, при которых мышца могла максимально проявить присущие ей адаптивные возможности. Однако в соответствии с усилением деятельности мышца гипертрофировалась, изменила свою внутреннюю структуру, никакого же увеличения количества мышечных волокон не произошло, наоборот, намечается даже небольшое уменьшение.

Учитывая, что в нашем опыте продольные размеры тренированной мышцы увеличились в среднем на 5,3%, можно предположить, что произошло укорочение длины соприкасающихся концевых участков волокон,

Таблица 2

Распределение пучков различного порядка в m. sartorius у тренированных и контрольных собак

Порядок пучков						
1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	Конечные пучки
Тренированные животные						
16,2*	52,5	114,2	464,0	556,4	7,2	879,0
92,5	96,3	105,7	98,7	78,5	17,7	91,9
Контрольные животные						
17,5	54,0	108,0	470,0	708,0	40,7	956,0

\* Над чертой абсолютное число пучков, под чертой — в процентах к числу пучков у контрольных животных.

последовательно соединенных между собой. В этом случае при подсчете волокон из поперечных срезов могло наблюдаться некоторое уменьшение их общего количества.

Нельзя исключить также возможности гибели мышечных волокон, неоднократно наблюдаемой рядом авторов (<sup>15</sup>, <sup>16</sup>) в условиях нормальной жизнедеятельности мышцы.

Анализируя наши расхождения с данными Шиткова, приходится учесть, что подсчет мышечных волокон на *m. plantaris*, имеющей у крыс пилуперистое строение, вряд ли является удачным, так как при гипертрофии этой мышцы, возможно, меняется угол перистости, наклон волокон при их сечении, а соответственно этому и просчитываемое число волокон на поперечном сечении мышцы.

Наблюдавшиеся изменения пучкового состава мускулов в значительной степени подтверждают данные Н. А. Бодровой.

Основным процессом здесь является уменьшение количества мелких конечных пучков, связанное с частичным или полным слиянием рядов лежащих пучков малого калибра. Интенсивная гипертрофия мышечных волокон способствовала исчезновению тонких соединительнотканых прослоек, смещению мышечных волокон и потере обособленности рисунка расположения соседних мелких пучков.

По нашим данным, уменьшение количества мелких пучков сопровождается также уменьшением общего числа пучков в мышце.

Процесс морфологического уравнивания основных структур, уменьшения их вариабильности, наблюдаемый на мышечных пучках, при усиленной деятельности мышцы протекает параллельно с аналогичным выравниванием размеров волокон, что, очевидно, является следствием большегрузного включения в активную деятельность всех отдельных структурных элементов органа.

Полученные результаты не дают, конечно, никакого основания отрицать при усилении функции мышцы новообразование волокон, их дегенерацию и расщепление, они лишь указывают на то, что увеличение мышечной массы, биологически необходимое для выполнения дополнительной работы, не осуществляется за счет увеличения числа волокон в мышце.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
29 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Моргуго, *Anat. Anz.*, **15**, 200 (1899). <sup>2</sup> Е. Отт, *Biol. Generalis*, **12**, (1937). <sup>3</sup> М. Schultz, *Biol. Generalis*, **10**, 1, 49 (1934). <sup>4</sup> О. Н. Румянцева, *ДАН*, **90**, № 6, 1187 (1953). <sup>5</sup> Р. П. Женеvская, *Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР*, **13**, 109 (1956). <sup>6</sup> В. А. Латышев, *Уч. зап. Краснодарск. пед. инст.*, **14**, 47 (1955). <sup>7</sup> А. Н. Студитский, А. Р. Стриганова, *Восстановительные процессы в скелетной мускулатуре*, Изд. АН СССР, 1951. <sup>8</sup> О. Н. Румянцева, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, **3**, 331 (1957). <sup>9</sup> Ф. С. Балакин, *Арх. анат. гистол. и эмбриол.*, **32**, 1, (1955). <sup>10</sup> В. Моргуго, *Wirsch. Arch.*, **150**, 552 (1897). <sup>11</sup> W. Siebert, *Klin. Med.*, **109**, 3—4, 350 (1920). <sup>12</sup> К. Т. Шитков, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, **55** (1957). <sup>13</sup> Т. В. Видик, *Тр. Лен. сан.-гиг. инст.*, Сборн. Гистогенез и реактивности тканей, **42**, 293 (1958). <sup>14</sup> Н. А. Бодрова, *Арх. анат., гистол. и эмбриол.*, № 6, (1958). <sup>15</sup> В. Ф. Мартынов, *Арх. анат., гистол. и эмбриол.*, **17**, 220 (1935). <sup>16</sup> И. И. Орлова, *Арх. анат., гистол. и эмбриол.*, **32**, 27 (1955).



Е. Ф. ПОЛЕЖАЕВ

## ОСОБЕННОСТИ КОРКОВОЙ КООРДИНАЦИИ ПРИ ВНЕШНЕМ ТОРМОЖЕНИИ

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 19 II 1959)

Совместное применение раздражителей, каждый из которых имеет разное сигнальное или безусловное значение, вызывает внешнее торможение. Его возникновение определяется антагонистическим взаимодействием между функционально несовместимыми реакциями<sup>(5)</sup>.

Изучение антагонистического взаимодействия особенно удобно при столкновении оборонительной реакции, выработанной по методике Петропавского, с пищевой реакцией, так как можно регистрировать специфические компоненты обоих этих рефлексов. Сопоставление электроэнцефалолиты (ЭЭГ) соматических и вегетативных компонентов названных рефлексов позволяет проследить, как изменяется соотношение их возбудимости, т. е. изучить формирование корковой координации.

Когда на фоне условной оборонительной реакции, вызванной действием метронома, собаке показывается мясо, то в ее поведении наблюдается двойственность. Она опускает лапу, тянется к мясу, и происходит слюноотделение. Но затем собака отворачивается от мяса, снова поднимает лапу, а слюноотделение прекращается. В это время отмечается напряженный характер дыхательного компонента: повышение инспираторного уровня, учащение дыхания, глубокие вдохи и выдохи. Кроме того, наблюдается увеличение выраженности ориентировочного рефлекса. Собака напряженно вслушивается и всматривается попеременно то в сторону одного, то в сторону другого раздражителя. Во время действия одного метронома в стадии упрочения условной реакции в ЭЭГ наблюдалась синхронизация, т. е. колебания относительно небольшой частоты и значительной амплитуды. Когда к нему присоединялось действие мяса и имела место двойственность в поведении собаки, то в ЭЭГ отмечалась десинхронизация, т. е. относительно частые колебания небольшой амплитуды. При первом совместном применении раздражителей было дано подкрепление электрическим током. Во время второго, третьего и т. д. такого же их применения изменения в ЭЭГ и дыхании по-прежнему выявляются, но собака реже или совсем не тянется к мясу и у нее преимущественно доминирует оборонительная реакция, исключающая возможность раздражения электрическим током. В данном случае ориентировочный рефлекс значительной выраженности направлен только в сторону сигналов оборонительного значения (рис. 1 А). После нескольких опытных дней возникает другая стадия, когда показ мяса уже не вызывает изменений в соматических и вегетативных компонентах оборонительной реакции. Ориентировочный рефлекс сохраняется, его выраженность значительно уменьшается. В этой стадии ЭЭГ не изменяется или степень синхронизации несколько увеличивается (рис. 1 Б). Чтобы выяснить, какое значение приобрел пищевой раздражитель после длительного совместного применения с оборонительным сигналом, мясо показывалось отдельно без включения метронома. Собака реагировала на



мясо, как на болевой сигнал: у нее сразу же возникла оборонительная реакция. В этих опытах, прежде чем последняя стала упороченной реакцией, наблюдались те же характерные стадии, что и при формировании корковой координации в условиях внешнего торможения.

Мы изучали антагонистическое взаимодействие между различными специальными реакциями (пищевой, оборонительной, позной, биологическ

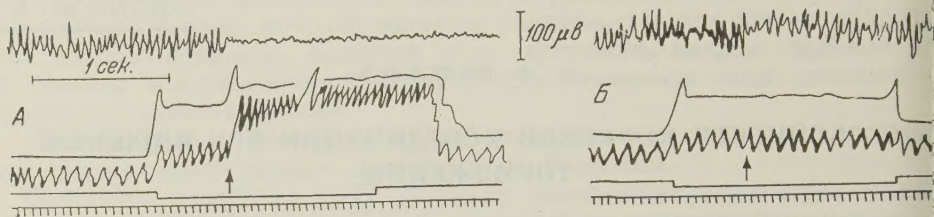


Рис. 1. Особенности ЭЭГ и дыхания в стадии конфликта (А) и сложившейся координации (Б). Сверху вниз: ЭЭГ сенсомоторной области, сокращение конечности, дыхание, отмена условного раздражителя, отметка времени (1 сек.). Стрелкой показано действие мяса

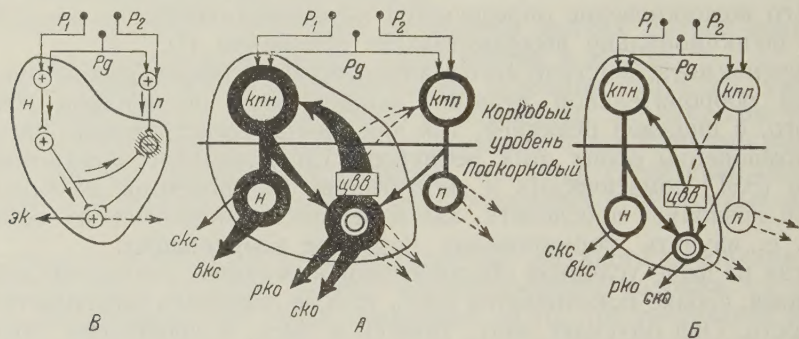


Рис. 2. Особенности различных стадий корковой координации. А — увеличение выраженности вегетативных компонентов (вкс), наличной (н) специальной реакции, соматических (ско) и рецепторных (рко) компонентов ориентировочного (о) рефлекса, а также центрального возбуждающего влияния (цвв) последнего в стадии конфликта. Б — нормализация всех компонентов в стадии сложившейся координации. В — одновременное участие возбуждения (⊕) и торможения (заштриховано) в обеих стадиях корковой координации при действии различных раздражителей.  $p_1$  и  $p_2$  — раздражители различного биологического значения; например, первый раздражитель представляет собой оборонительный сигнал, а второй — пищевой сигнал;  $p_g$  — различной сложности условный раздражитель, который приобрел двойственное биологическое значение и стал одновременным стимулом различных специальных реакций; например, пищевой сигнал, подкрепленный электрокожным раздражением;  $n$  — потенциальная специальная реакция,  $эк$  — эффекторные компоненты;  $скс$  — соматический компонент наличной специальной реакции;  $кпн$  — корковое представительство наличной реакции;  $кпп$  — корковое представительство потенциальной реакции. Центральная организация наличной реакции обведена круговой замкнутой линией. Пунктирными стрелками обозначены компоненты и влияния, относящиеся к потенциальной реакции, когда она становится наличной реакцией. Неодинаковая величина зачерненных кругов и стрелок показывает различную интенсивность возбуждения в обеих стадиях координации

осторожности, рвотной, поисковой, свободы). И во всех случаях последовательность явлений и характер изменений в ЭЭГ, дыхании и ориентировочном рефлексе были общими. Эти данные показывают, что во время антагонистического взаимодействия возникает стадия, когда обе конкурирующие реакции имеют в коре мозга высокий уровень возбудимости. И, следовательно, там одновременно имеют место две системы возбуждений, каждая из которых характеризуется собственным ритмом. Отсюда двойственность в поведении, десинхронизация в ЭЭГ, напряжение вегетативной



компонентов и увеличение выраженности ориентировочного рефлекса являются показателями конфликта в корковой координации, т. е. надпорогового возбуждения наличной реакции и высокого уровня подпороговой возбудимости потенциальной реакции, конкурирующей с первой (рис. 2 А). Другая стадия антагонистического взаимодействия характеризуется совершенно иным соотношением возбудимости конкурирующих реакций. Стойкий характер возникшей реакции, синхронизация в ЭЭГ, нормализация вегетативных компонентов и уменьшение выраженности ориентировочного рефлекса представляют собой показатели сложившейся координации, т. е. надпорогового возбуждения наличной реакции и значительного снижения подпороговой возбудимости потенциальной реакции, когда возбуждение последней слабо или совсем не отражается в ЭЭГ (рис. 2 Б). Показатели и первой и второй стадии представляют собой проявления как возбуждения, так и торможения, потому что обе стадии корковой координации основаны на одновременном участии этих процессов.

Нужно иметь в виду, что в зависимости от того, как сложится соотношение возбудимости конкурирующих реакций, внешнему торможению подвергается или наличная, или потенциальная реакция. Новый раздражитель нередко значительно увеличивает подпороговую возбудимость потенциальной реакции. Однако ее возбуждение не достигает пороговой величины, поэтому наличная реакция сохраняет значение доминанты с помощью внешнего торможения потенциальной реакции, имеющей высокую возбудимость. Но их корковая координация все равно проходит стадии конфликта и сложившейся координации. Часто бывает и так, что новый раздражитель сразу вызывает специальную реакцию, которая тормозит наличный рефлекс. В определенных случаях возникновение новой реакции характеризуется обеими стадиями корковой координации, но нередко последняя складывается срочно, минуя стадию конфликта <sup>(6)</sup>.

Особенность опытов с внешним торможением состоит в том, что соответствующее применение биологически различных раздражителей всегда подкрепляется. Так, в наших опытах действие пищевого и оборонительного раздражителей подкреплялось электрическим током. Ясно, что последний срочно и значительно изменяет соотношение возбудимости в пользу оборонительной реакции, отчего эта реакция неизбежно вступает во временную связь с пищевым раздражителем. Отсюда, начиная со второго применения, последний приобретает двойственное биологическое значение и становится одновременно стимулом пищевой и оборонительной реакции. Тот факт, что в дальнейших опытах применение одного пищевого раздражителя вызывает оборонительную реакцию, исключая возможность действия электрического тока, и при этом отмечаются стадии конфликта и сложившейся координации, подтверждает правильность нашего анализа (рис. 2). То же самое имеет место и при обычной выработке условных рефлексов <sup>(6)</sup>. Например, «индифферентный» раздражитель, вызвавший реакцию биологической осторожности и подкрепленный пищей, также приобретает двойственное значение. Он становится одновременно стимулом рефлекса биологической осторожности и пищевой реакции, а их корковая координация проходит стадии конфликта и сложившейся координации (рис. 2).

Мы представили данные, свидетельствующие об общности механизма внешнего торможения и условного рефлекса <sup>(5)</sup>. Во время выработки рефлекса и при внешнем торможении как условный раздражитель, так и его комбинация со стимулом другой реакции имеют двойственное значение, что определяет антагонистическое взаимодействие между различными рефлексами. Ставится ли эксперимент для получения внешнего торможения или выработки положительного и отрицательного условного рефлекса — во всех случаях одновременно возникают или вырабатываются оба корковых явления: и корковое торможение и новая временная связь. С одной стороны, происходит внешнее торможение одного из взаимодействующих рефлексов, а с другой — образуется временная связь раздражителя с затормо-



женного рефлекса со вторым рефлексом, который оказал тормозящее влияние на первый рефлекс. На наш взгляд, условный рефлекс и корковое (внешнее и внутреннее) торможение представляют собой отдельные стороны одного и того же явления, в основе которого лежит единый по своему механизму корковый акт, одновременно включающий возбуждение одной реакции и торможение другой реакции, конкурирующей с первой (рис. 2 В). Физиологический смысл этого акта заключается в корковой координации, которая формируется по закону доминанты и проходит стадии конфликта и сложившейся координации (<sup>8</sup>, <sup>1</sup>, <sup>6</sup>). Замыкание осуществляется в единстве с корковой координацией и имеет место каждый раз, когда вследствие той или иной новизны в привычных условиях опыта в коре мозга нарушается установившееся соотношение возбудимости между функционально несоместимыми реакциями. При общности ближайшего физиологического механизма условный рефлекс (всегда включающий корковое торможение) и корковое торможение (всегда включающее условный рефлекс) имеют различия. Они определяются особенностями раздражителей тех специальных реакций, которые ими вызваны, и сводятся к неодинаковой длительности стадий корковой координации. Другими словами, они вызваны различиями в конкретных условиях и обстановке опыта.

По нашим данным (<sup>6</sup>), ориентировочный рефлекс является вспомогательным комплексом центрально-периферических процессов, общим для различных специальных реакций. К этому безусловному рефлексу одновременно конвергируют возбуждения и наличной, и потенциальных реакций. Однако его центральное возбуждающее влияние направлено на корково-представительство только той специальной реакции, которая имеет наибольший уровень возбудимости (рис. 2 А, Б). Тем самым ориентировочный рефлекс ускоряет формирование корковой координации. Когда подпороговая возбудимость конкурирующей реакции повышается, то на соответствующую величину возрастает и центральное возбуждающее влияние ориентировочного рефлекса, направленное в сторону наибольшего «очага» возбуждения. Кроме того, выраженность соматических компонентов этого рефлекса и возбудимость рецепторов становятся больше (<sup>7</sup>, <sup>2-4</sup>). После снижения подпороговой возбудимости конкурирующей реакции указанные изменения также соответственно уменьшаются.

Интенсивное возбуждение обеих конкурирующих реакций, конфликтная природа торможения, напряжение ориентировочного рефлекса и мобилизация его центрального влияния требуют соответствующего энергетического обеспечения. Поэтому в стадии конфликта наблюдается напряжение вегетативных компонентов. После снижения возбудимости конкурирующей реакции тот же самый акт осуществляется в условиях нормализации вегетативных компонентов, так как в стадии сложившейся координации потребности в энергетическом обеспечении соответственно уменьшаются.

Центральный институт  
усовершенствования врачей

Поступило  
5 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. К. Анохин, Внутреннее торможение как проблема физиологии, 1958.  
<sup>2</sup> Л. Г. Воронин, Е. Н. Соколов, Вестн. Московск. ун-в., № 9 (1955). <sup>3</sup> Г. П. Гершуни, Журн. высш. нерв. деят., 7, в. 1 (1957). <sup>4</sup> Р. Гранит, Электрофизиологическое исследование рецепции, М., 1957. <sup>5</sup> И. П. Павлов, Полн. собр. соч. 3, 4, М.—Л., 1949, стр. 324. <sup>6</sup> Е. Ф. Полежаев, В кн. Ориентировочный рефлекс и ориентировочно-исследовательская деятельность. Изд. Акад. мед. наук РСФСР, 1958, стр. 97; Бюлл. эксп. биол. и мед., № 2 (1959); Тр. Всесоюз. общ. физиол., биохим. и фармакол., № 4 (1958). <sup>7</sup> П. Г. Снякин, Вестн. Акад. мед. наук СССР, № 4 (1954). <sup>8</sup> А. А. Ухтомский, Собр. соч., Л., 1954, стр. 1—5.